

SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 178

N° DE SÉRIE 106

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Roland LISSILLOUR

Maître-Assistant à l'Université de Rennes

Contribution à l'étude de la corrélation électronique.

Méthode du champ autocorrélé.

Soutenue le 12 Octobre 1973 devant la Commission d'Examen

MM. J. MEINNEL

Président

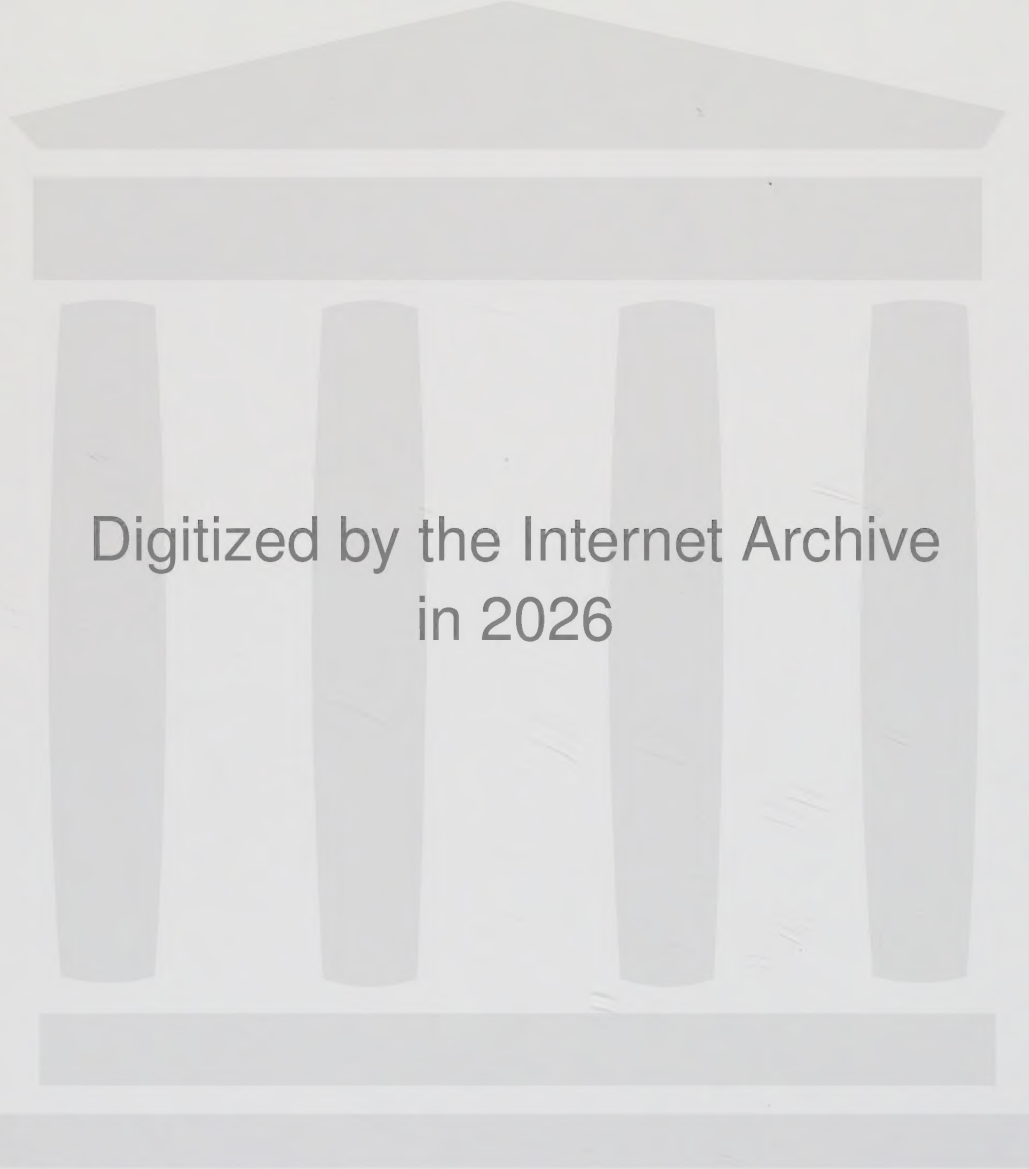
R. DAUDEL

O. CHALVET

C. HAEUSLER

C. R. GUÉRILLOT

}
Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553611_0019

SÉRIE : B

N° D'ORDRE : 178

N° DE SÉRIE 106

THESE

présentée devant

L'UNIVERSITE DE RENNES

U. E. R. Structure et Propriétés de la Matière

pour obtenir

Le Grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Roland LISSILLOUR

Maître-Assistant à l'Université de Rennes

Contribution à l'étude de la corrélation électronique.

Méthode du champ autocorrélé.

Soutenue le 12 Octobre 1973 devant la Commission d'Examen

MM. J. MEINNEL

Président

R. DAUDEL

O. CHALVET

C. HAEUSLER

C. R. GUÉRILLOT

Examineurs



UNIVERSITE DE RENNES

U.E.R. issues de la FACULTE DES SCIENCES

Doyens Honoraires

M. MILON Y.
M. TREHIN R.
M. SCHMITT M.
M. LE MOAL H.
M. MARTIN Y.
M. BOCLE J.

Professeurs Honoraires

M. FREYMANN R.
M. HAGENE P.
M. POISSON R.
M. ROHMER R.
M. TREHIN R.
M. SALMON-LEGAGNEUR F.
M. des ABBAYES H.
M. MILON Y.

Maîtres de Conférences Honoraires

M. GRILLET L.
M. LECRECO A.

Mathématiques

Professeurs

Melle CHARPENTIER M.
M. GUERINDON J.
M. METIVIER M.
M. GIORGIUTTI I.
M. BRUNEL A.
M. TOUGERON J. C.
M. MIGNOT A.

Maîtres de Conférences & Chargés de Cours

M. LEGOUPIL J.
M. HOUDEBINE J.
M. EUVRARD D.
M. NEDELEC J. C.
M. VERJUS J. P.
M. TRILLING L.
M. FERRAND D.
M. GUIVARC'H Y.
M. KEANE M. (M. C. associé)
M. GILDELAMADRID (Prof. associé)

Physique

M. VACHER M.
M. VIGNERON L.
M. LE BOT J.
Mme ROBIN née SALOMOND
M. ROBIN S.
M. LE MONTAGNER S.
M. MEVEL J. Y.
M. MEINNEL J.
M. REGENSTREIF E.
M. BRUN P.
M. LE ROUX E.
M. DUBOST

M. GUIDINI
M. HAEUSLER C.
M. ARQUES P. Y.
M. DECAMPS E.
M. NUSIMOVICI M. A.

Chimie

M. VENE J.
M. LE MOAL H.
M. LEVAS E.
M. PELTIER D.
M. PRIGENT J.
M. JOUAN P.
M. FOUCAUD A.
M. LANG J.
M. CARRIE R.
M. GUERILLOT C.
M. KERFANTO M.
M. DABARD R.

M. GRANDJEAN D.
M. LUCAS J.
M. DUVAL J.
M. MARTIN G.

Zoologie

M. RICHARD G.
M. MAILLET P.
M. BOISTEL J.
M. RAZET P.
M. FOLLIOT R.
M. ALLEGRET P.
M. MANIEY J.
M. JOLY J.
M. POSTEL (Professeur associé)

M. LEFEUVRE J.C.

Botanique

M. VILLERET S.
M. CLAUSTRES G.
Melle GOAS M.
Melle GOAS G.

Mme LEMOINE C.
M. TOUFFET

Géologie

M. COGNE J.
Melle DURAND S.
M. PHILIPPOT A.

M. BOILLOT G.
M. HAMEURT J.

Le Secrétaire Général de l'Université

M. BOURDIGUEL R.

Cette étude et les quelques résultats qui y sont présentés sont le fruit d'une longue et étroite collaboration avec Monsieur le Professeur C.R. GUERILLOT, Directeur du Laboratoire de Chimie Théorique de l'Université de Rennes. Je le prie de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur MEINNEL et Monsieur le Professeur HAEUSLER ont bien voulu présider la commission d'examen et représenter l'Université de Rennes. Je leur exprime mes respectueux remerciements.

Monsieur le Professeur DAUDEL, Directeur du Centre de Mécanique Ondulatoire Appliquée, a bien voulu examiner ce travail et lui accorder l'appui de sa haute autorité en acceptant de se joindre au jury. Je le prie de bien vouloir agréer l'expression de ma déférente gratitude.

Je remercie également Monsieur CHALVET, Maître de Recherches au C.N.R.S. pour sa participation au jury et pour les encouragements qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer.

Que toute l'équipe du Laboratoire de Chimie Théorique trouve ici l'expression de ma sympathie pour l'esprit de camaraderie dans lequel nous travaillons tous depuis de nombreuses années.

C'est à Mesdames JAEGER et FEUILLET que je dois la présentation de ce mémoire. Je les en remercie bien sincèrement.

- INTRODUCTION -

La plupart des travaux de la chimie théorique atomique ou moléculaire s'expriment en termes d'orbitales : c'est-à-dire que l'on considère le mouvement indépendant de chaque particule dans le potentiel moyen créé par les autres. Si depuis longtemps chacun semblait accepter l'idée que de telles méthodes, éventuellement complétées par une interaction de configurations, conduisaient à une prédiction valable des propriétés atomiques et moléculaires, certains phénomènes peuvent difficilement s'interpréter à l'aide de modèles à particules indépendantes. Il est évident qu'une telle démarche n'est pas suffisante pour une interprétation quantitative. Les électrons d'un atome ou d'une molécule sont constamment perturbés par le mouvement de chacun des autres électrons de telle façon que l'emploi de potentiels moyens, très efficace en première approximation, ne peut conduire à la vérité expérimentale.

Le problème s'est posé dès le début de l'élaboration de la théorie des orbitales, mais l'interprétation de la "corrélation électronique" s'est vite heurtée à des difficultés de résolution insurmontables à l'époque. Ce n'est qu'il y a une dizaine d'années que la corrélation semble devenir l'une des questions centrales de la chimie quantique. Ainsi plusieurs équipes dotées de moyens de calcul puissants élaborent théories et méthodes de résolution tant dans le domaine de la physique que de la chimie théorique. Pourtant, actuellement plus de 90 % des calculs se font encore selon la méthode du champ autocohérent, basée sur le principe des particules indépendantes, en utilisant des bases fonctionnelles plus ou moins étendues. Ceci est, sans nul doute, principalement le résultat de la facilité d'obtention par tout un chacun de programmes efficaces

avec des temps de calcul **raisonnables**. C'est dire que le problème de la corrélation électronique tant du point de vue formel que sur le plan de la solution numérique est loin d'être définitivement résolu. Aussi nous nous sommes proposés de contribuer à l'élimination de cette "épine" théorique à partir de considérations sur les notions de base telles que densité électronique, fonction de paire, couches et sous-couches électroniques Nous n'avons pas la prétention d'exposer, dans le cadre de ce travail, une théorie générale de l'étude de la corrélation électronique avec possibilité immédiate d'application à un système polyélectronique quelconque. Nous présentons un essai d'interprétation du problème avec application à des systèmes bi et tri-électroniques en nous attachant à développer un formalisme permettant une généralisation ultérieure.

Afin de situer notre méthode dans le contexte général, il est nécessaire de rappeler brièvement les grands courants d'étude de la corrélation électronique. C'est le propos d'un premier chapitre qui ne se veut pas une bibliographie exhaustive du sujet mais a pour but de faire rapidement le point sur la situation actuelle sur le plan théorique, les méthodes de calcul et les résultats obtenus.

Dans une deuxième partie nous exposons le problème de la corrélation électronique en termes de matrices densités afin de mettre en lumière les défauts de l'approximation à électrons indépendants. Puis, nous montrons comment le simple fait d'envisager une densité de probabilité monoélectronique conditionnelle peut améliorer les résultats dans le cas bi-électronique classique. Une telle approche ne peut guère s'étendre, pour des raisons numériques, à des systèmes à plus de deux électrons mais permet d'exprimer le problème à l'aide de fonctions de paires; ce qui fait le sujet du troisième chapitre qui contient des résultats obtenus pour les états fondamentaux et excités des systèmes bi-électroniques.

Enfin, nous exposons les principes de base de la "méthode du champ autocorrélé" dans le dernier chapitre avec application aux systèmes à trois électrons. L'extension de la méthode à de plus grands nombres d'électrons n'est plus alors qu'une question de technique de calcul numérique des intégrales et d'optimisation des paramètres.

- CHAPITRE PREMIER -

I.- LE PROBLEME DE LA CORRELATION DANS LE CADRE HARTREE-FOCK.

L'opérateur Hamiltonien N-électronique peut s'écrire sous la forme d'une somme d'opérateurs mono et bi-électroniques selon

$$H = \sum_{i=1}^N H_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N H_{ij} \quad (1)$$

L'existence des termes bi-électroniques entraîne la non séparabilité de l'équation de Schroëdinger et interdit d'exprimer la fonction d'onde N-électronique sous la forme d'une combinaison linéaire finie de produits antisymétrisés de fonctions mono-électroniques, c'est-à-dire ne dépendant, explicitement ou implicitement, que des coordonnées d'un seul électron.

Remarquons que, si l'on réécrit le terme bi-électronique sous la forme

$$\frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N H_{ij} = \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \sum_{j=1}^N H_{ij} \right] \quad (2)$$

et si l'on admet l'approximation

$$\frac{1}{2} \sum_{j \neq i=1}^N H_{ij} = \overline{H_i} \quad (3)$$

où $\overline{H_i}$ est un certain potentiel moyen appliqué à la $i^{\text{ème}}$ particule, l'opérateur Hamiltonien se trouve approché par un opérateur H_0 développable en une somme d'opérateurs mono-électroniques

$$H_0 = \sum_{i=1}^N h_0(i) \quad (4)$$

et, de ce fait, l'équation de Schroëdinger approchée

$$H_0 |\psi_0\rangle = E_0 |\psi_0\rangle \quad (5)$$

étant évidemment séparable, il est maintenant possible de construire ψ_0 à l'aide d'une combinaison linéaire de déterminants de Slater

$$A \Phi_{\alpha}(1) \Phi_{\beta}(2) \dots \Phi_{\nu}(N) \quad (6)$$

$$A = (N!)^{-1/2} \sum (-1)^P P \quad (p : \text{parité de la permutation})$$

les fonctions Φ étant strictement monoparticulaires.

La méthode du champ autocohérent d'Hartree-Fock constitue l'application la plus évoluée d'un tel procédé. On remarquera qu'avec l'hypothèse fondamentale (3), il est classique de se limiter aux termes électrostatiques et que les contraintes techniques imposent de n'utiliser qu'un nombre fini de fonctions Φ . Il résulte de ces différentes approximations et de l'emploi d'une technique variationnelle, tant au niveau des Φ que de ψ_0 , que l'énergie Hartree-Fock E_0 est toujours supérieure à l'énergie vraie E . La différence de ces énergies est souvent appelée énergie de corrélation.

A l'exclusion du problème à deux électrons, la grande majorité des méthodes d'étude de la corrélation admet que la description Hartree-Fock conduit à une approximation initiale satisfaisante. Le traitement des effets de corrélation, dont le but principal est la minimisation de la différence $E - E_0$, se fait le plus souvent par voie perturbative au moyen de l'introduction de correction au potentiel moyen $\overline{H_1}$. L'importance relative des différentes contributions, aux divers ordres de perturbation, ne dépend que du choix initial de la fonction ψ_0 , c'est-à-dire notamment du nombre de fonctions Φ retenues. La vitesse de convergence du processus perturbatif est essentiellement fonction de l'Hamiltonien H_0 .

Comme le note MUSER¹, dans une étude bibliographique récente, ce sont souvent des arguments plus pragmatiques que physiques qui déterminent ces choix. Il s'agit d'obtenir la convergence la plus rapide tout en réduisant au maximum les difficultés du calcul.

II.- LES GRANDES ETAPES ET LES GRANDES VOIES DE L'ETUDE DE LA CORRELATION ELECTRONIQUE.

Dès 1928, Hylleraas ²⁻⁴ s'intéresse à l'état fondamental de l'atome d'Hélium et propose trois méthodes d'investigation du problème à deux électrons :

- l'interaction de configurations ² qui montre l'importance d'un jeu complet de fonctions (fonctions hydrogéoïdes y compris celles du continuum, par ex.) et conduit à une convergence très lente ;
- l'utilisation de "fonctions corrélées" ³ avec introduction de termes r_1+r_2 , r_1-r_2 , r_{12} à différentes puissances. Cette méthode mène à des résultats d'une grande précision et se révèle, en dépit des difficultés numériques, un excellent outil dans l'étude du problème bi-électronique ;
- l'emploi de fonctions différentes pour des électrons à états de spins différents ³. Ce développement, repris par Eckart ⁵ pour les états excités, détermine les coefficients non linéaires des orbitales par variation et donne des résultats satisfaisants qui laissent prévoir une extension aux problèmes $N_{>2}$ -électroniques.

De même, dans le cadre d'une étude semi-empirique pour des systèmes à nombre pair d'électrons Wigner ^{6,7} part de l'idée que l'énergie de corrélation provient essentiellement de la répulsion de Coulomb entre électrons à fonctions de spin différentes, et écrit la fonction N-électronique comme un produit de deux déterminants chacun des déterminants se rapportant aux électrons d'un même état de spin.

Dès 1940, Fock, Veselov et Petrashen ⁸ proposent une procédure variationnelle de détermination d'une fonction bi-électronique, pour les deux

électrons externes du Ca, dans le champ Hartree-Fock des (N-2) autres électrons.

Il faut ensuite attendre les années 1950 pour trouver un nouvel essort de l'étude de la corrélation en Chimie Théorique. En fait, la plupart des auteurs reprennent les travaux antérieurs :

- l'interaction de configurations se révèle toujours la méthode formellement la plus simple. Mais la faible convergence des séries, le très grand nombre d'intégrations nécessaires, la nécessité de troncature de la base liée à l'estimation du reste, conduisent souvent à des calculs inextricables. Lowdin et Shull^{9,11} Holioien¹² en font une étude détaillée ; Shull et Lowdin¹³, Watson¹⁴, Tyoko, Thomas et King¹⁵ reprennent le problème de l'état fondamental de l'Hélium avec les fonctions proposées par Hylleraas. Les difficultés augmentent avec le nombre d'électrons, toutefois, de nombreux articles paraissent^{16,17} et Boys¹⁸, Meckler¹⁹ proposent l'emploi de fonctions gaussiennes pour faciliter le calcul intégral. L'étude d'interaction de configurations en terme "d'orbitales naturelles"^{20,21} permet d'espérer une convergence plus rapide ;

- de nombreux auteurs²²⁻³² s'intéressent aux fonctions corrélées ; et de la fonction à 6 termes d'Hylleraas³, on aboutit aux développements à 80 termes de Kinoshita²⁸, à 1078 termes de Pekeris³¹. Mais si l'énergie des ions héliumoides et de la molécule H₂ sont obtenues avec une précision allant jusqu'à 8 chiffres significatifs, le problème de la forme analytique de la fonction et de ses propriétés est loin d'être résolu³³. De plus, les systèmes de coordonnées employés ne peuvent s'étendre à des problèmes à plus grand nombre d'électrons³⁴. Suivant toujours une autre proposition de Hylleraas³, certains auteurs^{14,35-39} introduisent directement un facteur de corrélation $g(r_{12})$. De même, il est possible d'associer facteur de corrélation et interaction de configurations³⁵. Pour les atomes plus riches en électrons, Krisement⁴⁰

propose une simplification de la méthode de Wigner ⁶ en introduisant, lui aussi, un facteur $g(r_{ij})$.

Taylor et Parr ⁴¹, Mulliken ⁴² étudient à nouveau les systèmes bi-électroniques fondamentaux avec des fonctions différentes pour chaque électron. Lowdin et Shull ¹¹ déterminent sur l'Hélium la limite d'un tel développement. L'introduction d'un facteur de corrélation ^{35,43-45} améliore sensiblement les résultats. Une étude formelle de la méthode "différentes orbitales pour différents spins" généralisable aux cas $N_{>2}$ -électroniques est alors proposée par Lowdin ²¹, Itoh et Yoshizumi ⁴⁶. Dans cette méthode, l'erreur de corrélation est diminuée en permettant aux électrons de spins différents de s'éviter l'un, l'autre ; les électrons d'un certain spin sont localisés dans une région spatiale différente des électrons associés à l'autre spin. De même, la théorie de la "localisabilité des électrons" de Daudel, Odier, Brion ⁴⁷⁻⁵⁸ divise l'espace en "loges" de telle façon que la probabilité de trouver un seul électron avec un spin donné à l'intérieur de chaque loge est rendue aussi grande que possible.

Parallèlement aux trois grands axes précédents, Hurley, Lennard-Jones et Pople ⁵⁹ introduisent l'étude de la corrélation électronique dans les molécules en proposant une fonction d'essai variationnelle sous forme de produits antisymétrisés de fonctions de paires localisées - idée appliquée au Beryllium par Allen et Shull ⁶⁰. De nombreux travaux empiriques ⁶¹⁻⁶⁶ tiennent compte des effets de corrélation par introduction de données expérimentales. L'application la plus connue est celle de Pariser et Parr ⁶⁶ pour les molécules organiques : les intégrales bi-électroniques monocentriques sont supposées modifiées par les effets de corrélation et peuvent ainsi être traitées comme paramètres empiriques.

Le problème général de la corrélation polyélectronique dans les atomes (énergie de corrélation, erreur de corrélation) est analysée en détail par Lowdin⁶⁷ dans le formalisme des matrices densités et Pitzer⁶⁸ à partir des forces de dispersion de London. C'est alors que paraissent les travaux théoriques fondamentaux de Sinanoglu⁶⁹⁻⁷¹ qui, les premiers, permettent une interprétation mathématique du problème de la corrélation sous forme de développement en fonction mono, bi, tri-électroniques.

Dans un premier temps, Sinanoglu montre que le calcul de perturbation au premier ordre conduit à des équations indépendantes pour des paires d'électrons dans le potentiel Hartree-Fock des (N-2) autres électrons. La solution est telle que chaque paire est traitée séparément par la méthode de perturbation variationnelle⁷² comme si on avait à résoudre le problème des états fondamentaux et excités de l'atome d'Hélium.

De nombreuses applications suivent la théorie, citons Sinanoglu et Tuan⁷³ Byron et Joachain⁷⁴ entre autres. Sinanoglu propose ainsi un traitement au premier ordre, des corrélations N-électroniques en termes de $\frac{N(N-1)}{2}$ énergies de corrélation de paires indépendantes, calculées séparément en tenant compte d'effets d'exclusion qu'il formule explicitement. Il suggère que certaines énergies de corrélation de paires peuvent être transférables empiriquement d'un système à un autre. Parallèlement au choix d'une fonction non perturbée Hartree-Fock, il obtient à partir de bases hydrogénoïdes des équations de paires développables en puissance du numéro atomique Z ⁶⁹. Des applications en sont faites, notamment par Layzer et ses collaborateurs⁷⁵, Chislom et Dalgarno⁷⁶.

A partir des résultats obtenus pour le "gaz électronique" par la théorie de perturbation appliquée au problème à N-corps, Gell-Mann et Brueckner⁷⁷ expriment l'énergie de corrélation sous forme d'une somme de diagrammes qui font progressivement appel à un plus grand nombre d'électrons. Mais le nuage

électronique de l'atome diffère du gaz par sa forte non-uniformité et il faut introduire des corrections qui conduisent à une formulation semi-empirique⁷⁸ de l'énergie de corrélation. Parallèlement, la technique des diagrammes en théorie de perturbation de Bruekner, Goldstone⁷⁹ est appliquée par Kelly⁸⁰⁻⁸¹ qui calcule la contribution des différents diagrammes pour l'atome de Beryllium et d'Oxygène. Les résultats sont en accord avec ceux de Sinanoglu bien que la comparaison terme à terme ne soit guère aisée.

C'est toujours à partir des travaux de Bruekner que Bethe et Goldstone⁸² déduisent une équation différentielle biparticulaire dans le cas nucléaire, dont l'expression équivalente en somme de diagrammes est donnée par Goldstone⁷⁹. L'opérateur biparticulaire, les conditions d'autocohérence de Bruekner ont été étudiées pour des systèmes finis par plusieurs auteurs⁸³⁻⁸⁵. La comparaison des "équations exactes de paires" de Sinanoglu⁸⁶⁻⁸⁸ avec les équations de la théorie de Bruekner est faite par Nesbet⁸⁹ qui montre que l'application des équations de Bethe-Goldstone à l'atome revient à un calcul d'interaction de configurations construites sur une base de déterminants de Slater qui ne contiennent d'excitation que pour des paires de spin-orbitales occupées⁸⁹⁻⁹¹. En appliquant la méthode au Beryllium et au Néon, Nesbet obtient au prix de nombreux calculs, une énergie très proche de l'énergie expérimentale. La justification d'une telle procédure est donnée par Sinanoglu⁸⁶. Les équations de Bethe-Goldstone sont aussi appliquées par Szasz⁹² qui se limite au cadre Hartree-Fock.⁹³ Daudel redéfinit la théorie originale de la localisabilité électronique et propose le modèle de loges comme un "lien mathématique entre l'intuition chimique et la mécanique ondulatoire". Il analyse les distributions de probabilité dans le cadre de la théorie de l'information et propose une fonction d'onde polyélectronique qui correspond au meilleur partage des loges. Les récents calculs de Ludéna⁹⁴⁻⁹⁵ en fonction de loges localisées montrent comment

un calcul au demeurant assez simple en comparaison des développements précédents, peut laisser espérer une notable amélioration dans l'étude de l'énergie et de la distribution électronique par rapport aux résultats H.F. classiques.

Sinanoglu^{69,86} enfin, étudie les effets d'ordre supérieur et publie sa "Many Electron Theory (M E T) of Atoms and Molecules". Il étudie ainsi l'importance relative des différents effets de corrélation sur la fonction d'onde et l'énergie des systèmes polyélectroniques. Il examine si le traitement de corrélation de paires, développé auparavant, reste valable et si l'on ne doit pas introduire de corrélation portant sur un plus grand nombre d'électrons. En fait, il lui paraît très vraisemblable que la partie la plus importante de la fonction d'onde atomique fondamentale consiste en toutes les fonctions de paires corrélées et leurs produits possibles. S'il existe, aux ordres supérieurs de perturbation, des termes de corrélation tri-électroniques par ex., ces termes demeurent la plupart du temps insignifiants. De même, les fonctions 4-électroniques sont en majeure partie décrites par des produits de fonctions de paires corrélées.

En résumé, la situation actuelle de l'étude de la corrélation électronique semble suivre les voies principales suivantes :

- la théorie des corrélations par paires et la M E T de Sinanoglu qui ont donné lieu à de très nombreux travaux ;
- l'atome traité comme un gaz électronique non uniforme selon Brueckner. Le semi-empirisme introduit ne permet évidemment pas un traitement purement formel du problème ;
- les techniques de perturbation avec diagrammes de Kelly dont Cizek⁹⁶ a montré le lien avec la M E T. D'autres techniques, issues de la

théorie des champs, sont aussi étudiées mais avec peu d'application dans le domaine chimique ;

- les équations atomiques de Bethe-Goldstone conduisant au calcul d'interaction de configurations de Nesbet. Malgré la sélection des configurations, cette méthode est tributaire des difficultés du traitement en interaction de configurations ;

- la théorie de la localisabilité électronique et la méthode des loges de Daudel. La description intuitive de la probabilité électronique au moyen de la loge laisse espérer une grande simplification dans les calculs et dans l'interprétation des problèmes de corrélation.

Cet exposé succinct des problèmes de corrélation électronique, ne serait pas complet si on ne rappelait pas les revues bibliographiques de Lowdin⁶⁷, Yoshizumi⁹⁷, Condon⁹⁸, Nesbet⁹⁹, Musher¹, Hérigonte¹⁹⁶ de même que les articles d'intérêt général de Sinanoglu^{87,100}, Sinanoglu et Brueckner¹⁰¹, Kelly¹⁰²⁻¹⁰³ pour ne citer que les principaux.

III.- LA METHODE DE PERTURBATION VARIATIONNELLE.

Si on admet, comme la plupart des auteurs, que la description à "électrons indépendants" est une bonne approximation initiale, il reste à introduire les corrections de groupes par voie perturbative. La technique la plus usuelle est celle de la méthode de perturbation variationnelle décrite par Bethe et Salpeter^{72a}, Mc Weeny¹⁰⁴.

A partir de l'équation

$$\left[H(\lambda) - E(\lambda) \right] \psi(\lambda) = \left[H_0 + \lambda H_1 - E(\lambda) \right] \psi(\lambda) \quad (7)$$

- la séparation entre H_0 et H_1 (opérateurs hermitiques) étant totalement arbitraire, telle que :

$$H_0 = \sum_{i=1}^N h_0(i)$$

$$\lambda H_1 = H(\lambda) - H_0 = \lambda \sum_{i < j} g(i,j) \quad (8)$$

$H(\lambda)$ s'identifiant à l'Hamiltonien vrai pour $\lambda = 1$, on développe $E(\lambda)$ et $\psi(\lambda)$ en puissance du paramètre λ :

$$E(\lambda) = \sum_{n=0} \lambda^n E_n \quad \psi(\lambda) = \sum_{n=0} \lambda^n \psi_n \quad (9)$$

En ordonnant selon les puissances de λ , on obtient les équations successives :

$$H_0 \psi_0 - E_0 \psi_0 = 0 \quad (10a)$$

$$H_0 \psi_1 + H_1 \psi_0 - E_0 \psi_1 - E_1 \psi_0 = 0 \quad (10b)$$

$$H_0 \psi_2 + H_1 \psi_1 - E_0 \psi_2 - E_1 \psi_1 - E_2 \psi_0 = 0 \quad (10c)$$

$$H_0 \psi_n + H_1 \psi_{n-1} - \sum_{m=0}^n E_m \psi_{n-m} = 0 \quad (10d)$$

La méthode de perturbation classique conduit immédiatement à une expression de E_1 .

$$E_1 = \int \psi_0 H_1 \psi_0 d\tau \quad (11)$$

de même, la connaissance de ψ_1 permet d'obtenir l'énergie au deuxième et troisième ordre

$$E_2 = \int \psi_0 H_1 \psi_1 d\tau \quad (12)$$

$$E_3 = \int (\psi_1 H_1 \psi_1 - E_1 \psi_1 \psi_1) d\tau$$

ψ_0 et ψ_1 étant supposées orthonormées. En fait, la connaissance d'une nouvelle fonction conduit à deux valeurs additionnelles pour l'énergie. Comme toute fonction ψ_n peut se développer sur la base complète des fonctions du problème non perturbé, il est alors possible, en principe, d'obtenir la valeur du terme éner-

gétique à tout degré de perturbation. En réalité, l'évaluation d'éléments matriciels de H_1 se révèle le plus souvent impossible et il faut procéder par approximation sur ψ_1 donc sur E_2 puis sur les autres termes. ψ_0 , E_0 , E_1 étant déterminées pour un état particulier, ψ'_1 est prise comme fonction d'essai variationnelle telle que l'expression

$$E_2(\psi'_1) = \int (2 \psi'_1 H_1 \psi_0 + \psi'_1 H_0 \psi'_1 - E_0 \psi'_1 \psi'_1 - 2E_1 \psi_0 \psi'_1) d\tau \quad (13)$$

soit rendue stationnaire pour toute variation de la fonction ψ'_1 .

L'application de la méthode variationnelle de Ritz conduit à une valeur minimum de $E_2(\psi'_1)$ en fonction de paramètres introduits dans la forme analytique de ψ'_1 , et donc à une limite supérieure de E_2 . On peut agir de même pour les termes énergétiques d'ordre supérieur.

Reste à définir le problème non perturbé supposé connu. Le choix de H_0 et de ses fonctions propres ψ_0 n'aura d'influence que sur le rayon et la loi de convergence et sur les facilités d'obtention des différents termes. Il est conseillé de choisir H_0 de façon à obtenir aisément des termes énergétiques E_n de premier ordre tels que

$$R_n(E) = \left| \frac{E_n}{E_{n+1}} \right| \ll \lambda^{-1} = 1 \quad (14)$$

pour les plus faibles valeurs possibles de $n^{1,105}$.

Si l'on choisit l'Hamiltonien H_0 sous la forme générale (4) et ψ_0 selon l'équation (6), les solutions de l'équation

$$(H_0 - E_0) \psi_0 = 0 \quad (15)$$

sont telles que l'on ait à résoudre les équations monoélectroniques :

$$(h_0(i) - \epsilon_\alpha(i)) \phi_\alpha(i) = 0 \quad (16)$$

avec

$$E_0 = \sum_{\alpha} \epsilon_{\alpha} \quad (17)$$

La résolution de l'équation de perturbation du premier ordre (10b) peut se réécrire selon :

$$(H_0 - E_0) \psi_1 = (E_1 - H_1) \psi_0 \quad (18)$$

La forme (8) de H_1 implique :

$$\begin{aligned} H_1 \psi_0 &= \sum_{i < j} g(ij) A \phi_{\alpha}(1) \phi_{\beta}(2) \phi_{\gamma}(3) \dots \phi_{\nu}(N) \\ &= A \sum_{i < j} g(ij) \phi_{\alpha}(1) \phi_{\beta}(2) \phi_{\gamma}(3) \dots \phi_{\nu}(N) \end{aligned} \quad (19)$$

ce qui permet de proposer pour ψ_1 la forme suivante

$$\psi_1 = A \sum_{\alpha < \beta} u_{\alpha\beta}(12) \phi_{\gamma}(3) \dots \phi_{\nu}(N) \quad (20)$$

où la fonction de paire $u_{\alpha\beta}$ est solution de l'équation différentielle partielle indépendante :

$$\left[h_0(1) + h_0(2) - \epsilon_{\alpha} - \epsilon_{\beta} \right] u_{\alpha\beta}(12) = -g(12) \phi_{\alpha}(1) \phi_{\beta}(2) \quad (21)$$

compte tenu de conditions aux limites provenant du terme $E_1 \psi_0$ de l'équation (18).

Il faut noter ¹⁰⁶ que c'est le choix de H_0 sous forme séparable qui implique que

- ψ_0 est une fonction à particules indépendantes
- ψ_1 est développable en produit de fonctions de paires et de fonctions monoélectroniques
- ψ_2 serait de même exprimée en fonctions bi et tri-électroniques.

On obtient l'énergie au second ordre E_2 en introduisant l'expression de ψ_1 (20) dans l'équation de perturbation correspondante ^{1,105} :

$$\begin{aligned} E_2 &= \sum_{\alpha < \beta} \epsilon_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha < \beta} \langle P^{(2)} \phi_{\alpha} \phi_{\beta} | g(1,2) | u_{\alpha\beta} \rangle \\ &+ \sum_{\gamma \neq \alpha, \beta} \langle P^{(3)} \phi_{\alpha}(1) \phi_{\beta}(2) \phi_{\gamma}(3) | g(1,3) + g(2,3) | u_{\alpha\beta}(12) \phi_{\gamma}(3) \rangle \quad (22) \end{aligned}$$

où $u_{\alpha\beta}$ est orthogonalisée par rapport à $\phi_{\alpha}(1) \phi_{\beta}(2)$ et $\phi_{\beta}(1) \phi_{\alpha}(2)$

$$P^{(n)} = \sum_{q=0}^{n!} (-1)^q P_q \quad (23)$$

est le projecteur sur la représentation antisymétrique du groupe symétrique des N particules. ($P^{(2)} = 1 - P_{12}$ par exemple). Cette expression a le mérite de mettre en évidence que les énergies de paires $\epsilon_{\alpha\beta}$ ne sont indépendantes les unes des autres que dans le cas où les ϕ_i sont des orbitales Hartree-Fock pour lesquelles la dernière somme s'annule d'après le théorème de Brillouin¹⁰⁷⁻¹⁰⁸. En effet, comme le montre Sinanoglu⁶⁹⁻⁷⁰, si on choisit la fonction Hartree-Fock comme ψ_0 , l'énergie non perturbée correspond à $E_0 + E_1$ et E_2 s'obtient alors comme somme d'énergies de paires indépendantes les unes des autres d'où l'importance, une fois de plus, du choix de H_0 .

IV. - DIFFERENTS CHOIX POUR L'HAMILTONIEN $H_0 = \sum_{i=1}^N h_0(i)$.

L'Hamiltonien monoélectronique, pour un problème atomique, s'exprime sous la forme générale :

$$h_0(i) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + V(i) \quad (24)$$

où $V(i)$ représente un potentiel effectif (qui peut être non local et dépendant du spin) dans lequel chaque électron indépendant est en mouvement. Le potentiel de corrélation bi-électronique $g(ij)$ peut alors s'écrire :

$$g(ij) = \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{N-1} [V(i) + V(j)] \quad (25)$$

et l'on voit que ce terme dépend explicitement du choix que l'on a fait pour le potentiel $V(i)$.

L'opérateur monoélectronique le plus employé est celui d'Hartree-Fock

$$H_0^{HF} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + \sum_{i=\alpha}^v (-i|-i) - (-i|i-) \quad (26)$$

où les i représentent les spins orbitales de ψ_0 . Dans le cas à couches complètes, il est utilisé sous sa forme restreinte :

$$H_0^{RHF} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + \sum_{i=\alpha}^v (-i|-i) - \frac{1}{2} \sum_{i=\alpha}^v (-i|i-) \quad (27)$$

où la dernière somme d'opérateur d'échange n'inclut pas le spin.

En faveur de ce choix, il faut noter qu'il conduit à la meilleure valeur de $E_0 + E_1$, le processus autocohérent utilisé assurant le minimum absolu de la méthode variationnelle¹⁰⁹. Mais comme le montre Kelly, il n'y a aucune raison pour que le schéma Hartree-Fock conduise à la convergence la plus rapide et les orbitales HF n'ont aucune vertu particulière dans le schéma perturbatif^{81, 110-111} si ce n'est dans l'application du théorème de Brillouin.

Afin d'éviter l'opérateur d'échange non local, Slater¹¹², Gaspar¹¹³, Kohn et Sham¹¹⁴ proposent l'hamiltonien :

$$H_0^{TF} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + \sum_i (-i|-i) - k \left[\sum_i |i|^2 \right]^{1/3} \quad (28)$$

en introduisant un potentiel d'échange effectif de Thomas-Fermi.

Le choix de Slater pour k , l'introduction d'une discontinuité pour $r = r_0$ dans le terme d'échange et d'un trou de Coulomb autour de $r = r_0$, conduit à l'hamiltonien de Herman-Skillman¹¹⁵

$$H_0^{HS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + \sum_i (-i|-i) - k \left[\sum_i |i|^2 \right]_{r_0}^{1/3} - \left[\frac{1}{r} \right]_{r_0}^{\infty} \quad (29)$$

Ces opérateurs conduisent à des orbitales occupées et à des énergies très proches de celles obtenues par h_0^{HF} ¹¹⁶⁻¹¹⁹, mais il n'en est pas de même pour les orbitales "excitées" ce qui explique les lois de convergence différentes pour les développements de perturbation¹¹⁹. Kelly^{80b} propose alors un potentiel V^{N-1} -très employé dans les problèmes à N-corps - afin d'accélérer ces convergences. Il définit h_0 pour chaque moment angulaire correspondant aux différentes

orbitales occupées de ψ_0 , les orbitales relatives à d'autres symétries sont obtenues à partir de h_0^{HF} et les potentiels résultants pris en moyenne V_1 :

$$H_0^1 = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + V_1 \quad (30)$$

et

$$h_0^{N-1} = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + \sum_1 \sum_{k_1} |k_1\rangle \langle k_1| V_1 |k_1\rangle \langle k_1| \quad (31)$$

où k_1 se rapporte à l'ensemble des fonctions propres de h_0^1 pour un l donné.

Kelly^{81,120} et ses collaborateurs proposent une forme modifiée de l'opérateur dans laquelle les orbitales occupées demeurent des orbitales HF et ce n'est que pour les orbitales virtuelles qu'ils utilisent un potentiel en V^{N-1} . Cet hamiltonien est connu sous le nom d'hamiltonien monoélectronique de Silverstone¹¹⁰, Huzinaga¹¹¹.

Certains auteurs¹¹⁶⁻¹¹⁸ suppriment tout simplement l'opérateur d'échange dans l'expression de h_0 :

$$h_0(k) = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + k \sum_i (-i^\circ | -i^\circ) \quad (32)$$

où k est une constante appropriée, les i° étant, par exemple, le résultat d'une première itération. Il est alors possible de choisir k tel que les termes de correction de paire $g(ij)$ soient petits afin d'obtenir une convergence rapide¹²¹.

Enfin, citons le développement perturbatif classique en fonction de Z , la charge nucléaire étant prise comme facteur d'échelle^{72b}

$$\lambda H_1 = \frac{1}{Zr_{12}} \quad \text{avec} \quad \lambda = \frac{1}{Z} \quad (33)$$

conduit à l'hamiltonien hydrogénoïde :

$$h_0 = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} \quad (34)$$

l'énergie se développe donc en puissance de Z :

$$E = Z^2 E_0 + Z E_1 + E_2 + \frac{1}{Z} E_3 + \dots \quad (35)$$

Cette série introduite par Hylleraas³ a suscité de nombreux travaux dont ceux de Scherr³², Midtdal³⁰, Dalgarno¹²², Tolmachev et Safronova¹²³⁻¹²⁸. Le développement Z est toutefois, faiblement convergent pour $Z > 3$, d'où la nécessité de nombreux termes.

V.- LES METHODES DE CALCUL.

Les méthodes de calcul, actuellement employées, peuvent se classer comme suit :

- celles, les plus nombreuses, qui à partir d'un hamiltonien à particules indépendantes font appel à la technique de perturbation par voie analytique, variationnelle en utilisant une intégration numérique des équations ou enfin à partir de diagrammes ;
- les méthodes utilisant un procédé d'interaction de configurations qui grâce aux travaux de Nesbet continuent à faire l'objet de nombreuses études ;
- certaines méthodes issues de nouvelles techniques de perturbation à partir d'hamiltoniens qui ne sont plus séparables ;
- les méthodes semi-empiriques.

La méthode des loges de Daudel, quant à elle, de par son originalité de conception, garde toute liberté vis à vis de la résolution des équations.

A- Le développement Z , sous forme analytique appartient au premier type de technique. Utilisé tout d'abord par Layzer⁷⁵ pour aboutir aux travaux de Tolmachev et Safronova¹²³⁻¹²⁸, il nécessite des intégrations numériques compliquées du fait de l'emploi de fonctions hydrogénoïdes.

Hylleraas³, le premier, introduit la procédure variationnelle dans les équations de la théorie de perturbation - idée reprise par Veselov et Adamov¹²⁹ et enfin Schwartz¹³⁰. Les premières applications données par Hassé¹³¹,

Slater et Kirkwood¹³² sont suivies de nombreux autres travaux¹³³⁻¹³⁷. Les résultats les plus récents sont ceux de Knight, Sanders et Scherr^{32,138}, Seung et Wilson¹³⁹ pour l'état 2S du Li, Chislom et ses collaborateurs^{76,140} pour les états 2S et 2P - ces travaux selon le développement Z - Byron et Joachain⁷⁴ utilisent h_o^{HF} pour les atomes He et Be de même que Tuan et Sinanoglu¹⁴¹, Geller, Taylor et Lévine⁸⁸ pour l'atome Be. On aboutit à une convergence satisfaisante dans tous les cas.

Il est aussi possible d'intégrer directement, par voie numérique, les équations de paires. Temkin et Sullivan¹⁴², les premiers, utilisent l'intégration numérique, suivis de Musher et Schulman¹⁰⁵ qui proposent plusieurs hamiltoniens monoélectroniques pour He. Schulman et Lee¹⁴³ étudient Li avec un h_o sans terme d'échange, McKoy et Winter¹⁴⁴ s'intéressent aux états fondamentaux et excités de He en développement Z et avec h_o^{HF} , Barraclough et Mooney¹⁴⁵ déterminent la limite s. Les différentes régions spatiales correspondant aux diverses corrections de paires entraînent l'emploi de distributions de points variées dans les différentes étapes du calcul, ce qui constitue l'inconvénient majeur d'une telle technique.

Goldstone a introduit le développement en diagrammes. Le procédé est utilisé par Kelly^{80a,b,102-103} et plus récemment par Das¹⁴⁶⁻¹⁴⁹, Schulman et Kaufman¹⁵⁰ avec emploi des différents h_o précédemment cités. Bien que la comparaison des résultats soit particulièrement ardue, il semble que dans tous les cas, on obtienne une convergence raisonnable.

B- La méthode d'interaction de configurations traditionnelle a été souvent employée avec succès par Harris et Schaeffer¹⁵¹⁻¹⁵⁴, Weiss¹⁵⁵... Elle nécessite des calculs très importants afin d'obtenir une grande partie de l'énergie de corrélation. La procédure "Multi-Configurations SCF" de Hartree¹⁵⁶ et Jucys¹⁵⁷ est reprise par Wahl¹⁵⁸, Clémenti et Veillard¹⁵⁹.

Mayer¹⁶⁰ a montré que les propriétés de tout système particulaire peuvent être décrites dans un formalisme de développement en fonction de groupe. Sinanoglu⁸⁶, Szasz¹⁶¹ utilisent de tels développements. Sinanoglu choisi d'admettre l'approximation des groupes indépendants ce qui le distingue de l'approche de Szasz^{92,161}. Dans le même ordre d'idée, citons la "Coupled Pair Many Electrons Theory" de Cizek, Paldus¹⁶² et la "Total Pair Excitation Block Method" de Barr et Davidson¹⁶³. La méthode claire et explicite de Nesbet^{89,91} pour déterminer les groupes non couplés à tous les ordres, apparaît, malgré l'énorme difficulté de calcul, comme l'une des méthodes d'interaction de configurations les plus fructueuses pour l'étude des atomes^{90,164}.

C- Parmi les nouvelles méthodes n'employant pas d'hamiltonien séparable, seules celles de Kirtman et de Musher-Silbey semblent avoir quelques applications. Kirtman¹⁶⁵⁻¹⁶⁷ tient compte de la corrélation par perturbation à partir d'une fonction initiale qui n'est pas antisymétrique. Sa "Distinguished Electron Method" n'introduit l'antisymétrisation qu'au cours du calcul. Appliquée à He, Li et Be, avec des bases de faible dimension, elle donne des résultats satisfaisants, mais les nécessités de l'antisymétrisation finale doivent gêner une extension à des systèmes plus riches en électrons.

Musher et Silbey¹⁶⁸⁻¹⁶⁹ proposent une méthode qui détermine les fonctions propres spatiales de l'hamiltonien par perturbation de telle façon que la fonction "zéro" à itérer ne soit pas exactement fonction propre de l'opérateur de permutation approprié. Ce procédé permet une solution à partir d'une approximation initiale de forme Hartree plutôt qu'Hartree-Fock qui fait apparaître un potentiel de type V^{N-1} . Les calculs se simplifient alors du fait qu'il n'est pas nécessaire d'introduire explicitement l'antisymétrie des fonctions. Des calculs récents¹⁷⁰⁻¹⁷¹ sur les états excités de He et fondamental de Li donnent des résultats précis.

D- La méthode semi-empirique la plus précise est celle de Skutník¹⁷²⁻¹⁷³. A partir de la théorie des "couches ouvertes" de Sinanoglu¹⁰⁰, il étudie les énergies de tous les états des atomes allant de B à Na et des ions pour les configurations électroniques $1s^2 2s^n 2p^m$. Parmi les énergies de paires corrélées, il distingue :

- les énergies internes relativement à deux électrons de la couche de valence
- les énergies semi-internes pour un seul électron appartenant à cette même couche
- les énergies externes.

Les deux premières sont calculées explicitement par interaction de configurations séparées, la troisième est estimée empiriquement.

D'autre part, la méthode semi-empirique CNDO a été appliquée par Diner, Malrieu et Claverie¹⁷⁴⁻¹⁷⁵ pour le calcul d'énergie de corrélation dans les molécules en utilisant des méthodes de perturbation à diagrammes et une approximation d'orbitales localisées : la méthode "PCILO" doit permettre une étude précise de l'énergie des grandes molécules.

De même, Pamuk et Sinanoglu développent une généralisation de la même méthode CNDO pour l'étude de la corrélation des molécules à couches complètes.

E- Citons, pour terminer, les méthodes approchées comme celles de Boys-Handy¹⁷⁷ qui introduisent une fonction des distances interélectroniques en facteur d'une fonction déterminant, les méthodes qui emploient des projecteurs (Lowdin²¹) pour antisymétriser une fonction d'essai et la rendre éventuellement fonction propre d'opérateurs angulaires et de spin. Ainsi Auffray et Parcus¹⁷⁸, Lefebvre et Smeyers¹⁷⁹ étudient l'énergie de He.

VI.- CONCLUSION.

La brève revue des très nombreux travaux qui vient d'être exposée illustre bien la difficulté de l'étude de la corrélation. Il est clair que le noeud du problème réside bien dans l'approximation initiale (3), caractéristique des solutions Hartree-Fock. La non séparabilité de l'opérateur (1) impliquant que la solution vraie ψ n'appartient pas à l'espace des tenseurs affines totalement antisymétriques d'ordre N construits sur l'espace des fonctions mono-électroniques, il est évident que toute tentative de projeter cette fonction sur cet espace introduit une série de distorsions. On tente donc de les compenser soit à l'aide de "corrections" introduites au niveau des opérateurs, soit par l'introduction d'une fonction explicite des distances r_{ij} . Dans les deux cas, la solution n'est jamais absolument satisfaisante. Ainsi, les "corrections" sur les opérateurs, conçues en fonction d'une optimisation de l'énergie, peuvent induire des variations considérables d'autres observables à moins que l'on ne s'engage dans un processus de correction de tous les opérateurs. Ainsi, l'introduction des distances r_{ij} introduit elle aussi des complications pratiquement inextricables dans le cas de certains opérateurs. Le plus souvent, on est conduit à une situation hétérogène, les différents observables n'étant pas calculés au même niveau de perturbation. Si l'on ajoute que la "convergence" se fait souvent au travers de séries alternées, on admettra que, malgré l'importance des travaux accomplis et l'intérêt des résultats obtenus, il est raisonnable de ne pas considérer le problème de la corrélation comme résolu.

- CHAPITRE DEUXIEME -

FORMULATION DU PROBLEME DE LA CORRELATION ELECTRONIQUE - UNE PREMIERE TENTATIVE DE RESOLUTION.

Les fonctions d'onde polyélectroniques deviennent de plus en plus élaborées ; elles contiennent, parfois explicitement, de nombreux termes inter-électroniques^{28,31} ou se présentent sous forme de combinaisons linéaires de multiples déterminants⁸⁹⁻⁹¹ construits sur des orbitales comprenant des paramètres éventuellement ajustables ou bien sous forme encore plus complexe de développements en fonctions de groupes bi, tri...électroniques⁶⁹⁻⁷¹. Si de telles fonctions conduisent à des valeurs précises d'une observable particulière - généralement l'énergie électronique - elles ne donnent plus une image claire et facilement interprétable de la distribution électronique. Il est donc nécessaire de poser le problème de la corrélation dans un langage qui nous permette de dégager quelques résultats fondamentaux indépendamment de la méthode d'étude choisie. Le formalisme des matrices densités est particulièrement bien adapté à une telle étude des fonctions densités électroniques.

I.- FONCTIONS DENSITES ELECTRONIQUES - MATRICES DENSITES.

A partir d'une fonction N-électronique générale $\psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ répondant aux principes d'indiscernabilité des particules et d'antisymétrie, où les x_i se rapportent tant aux coordonnées d'espace que de spin, on peut définir la probabilité de trouver l'électron 1 dans le "volume" dx_1 indépendamment de la présence des autres électrons comme la quantité :

$$dx_1 \int \psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) \psi(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_2 \dots dx_N \quad (36)$$

Le produit $\psi^* \psi$ étant symétrique par rapport aux coordonnées électroniques, la probabilité $\rho_1(x_1)dx_1$ de trouver un quelconque des N électrons dans ce même

volume est N fois supérieure, la fonction densité de probabilité d'ordre 1 s'écrit donc :

$$\rho_1(\underline{x}_1) = N \int \psi^*(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N) \psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N) d\underline{x}_2 \dots d\underline{x}_N \quad (37)$$

En intégrant sur la variable de spin, on obtient une densité au point $\vec{r}_1$, indépendante du spin

$$P_1(\vec{r}_1) = \int \rho_1(\underline{x}_1) ds_1 \quad (38)$$

De même l'expression :

$$\rho_2(\underline{x}_1, \underline{x}_2) = N(N-1) \int \psi^*(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N) \psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N) d\underline{x}_3 \dots d\underline{x}_N \quad (39)$$

représente la fonction densité de probabilité d'ordre 2 qui détermine la probabilité de trouver simultanément un électron au "point" $\underline{x}_1$, un autre au "point" $\underline{x}_2$. La quantité correspondante, indépendante du spin s'écrit :

$$P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int \rho_2(\underline{x}_1, \underline{x}_2) ds_1 ds_2 \quad (40)$$

Les électrons n'interagissant que par paires, il est inutile de définir des quantités analogues pour les ordres supérieurs.

Ces fonctions densités ne sont, en fait, que les termes diagonaux des fonctions densités plus générales introduites par Lowdin⁶⁷ et McWeeny^{104,180,181a} sous le nom de matrices densités :

$$\rho_1(\underline{x}_1; \underline{x}'_1) = N \int \psi^*(\underline{x}'_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N) \psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \dots, \underline{x}_N) d\underline{x}_2 \dots d\underline{x}_N \quad (41)$$

$$\rho_2(\underline{x}_1, \underline{x}_2; \underline{x}'_1, \underline{x}'_2) = N(N-1) \int \psi^*(\underline{x}'_1, \underline{x}'_2, \underline{x}_3, \dots, \underline{x}_N) \psi(\underline{x}_1, \underline{x}_2, \underline{x}_3, \dots, \underline{x}_N) d\underline{x}_3 \dots d\underline{x}_N \quad (42)$$

telles que

$$\rho_1(\underline{x}_1) = \rho_1(\underline{x}_1; \underline{x}_1) \quad (43)$$

$$\rho_2(\underline{x}_1, \underline{x}_2) = \rho_2(\underline{x}_1, \underline{x}_2; \underline{x}_1, \underline{x}_2)$$

avec une relation de définition de la matrice ρ_1 à partir de la matrice d'ordre 2

$$(N-1)\rho_1(x_1; x'_1) = \int \rho_2(x_1, x_2; x'_1, x_2) dx_2 \quad (44)$$

ce qui entraîne

$$(N-1) P_1(\vec{r}_1; \vec{r}'_1) = \int P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}'_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_2 \quad (45)$$

en notant

$$P_1(\vec{r}_1; \vec{r}'_1) = \int_{s'_1=s_1} \rho_1(x_1; x'_1) ds_1 \quad (46)$$

$$P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}'_1, \vec{r}'_2) = \int_{\substack{s'_1=s_1 \\ s'_2=s_2}} \rho_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) ds_1 ds_2 \quad (47)$$

On obtient alors, à partir des matrices densités, une expression générale de l'énergie, dans le cas atomique :

$$\begin{aligned} E = & \int_{x'_1=x_1} -\frac{1}{2} \nabla^2(1) \rho_1(x_1; x'_1) dx_1 + \int V(1) \rho_1(x_1) dx_1 \\ & + \frac{1}{2} \iint g(1,2) \rho_2(x_1, x_2) dx_1 dx_2 \end{aligned} \quad (48)$$

$$\begin{aligned} = & \int_{\vec{r}'_1=\vec{r}_1} -\frac{1}{2} \nabla^2(1) P_1(\vec{r}_1; \vec{r}'_1) d\vec{r}_1 + \int V(1) P_1(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \\ & + \frac{1}{2} \iint g(1,2) P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \end{aligned} \quad (49)$$

Le premier terme représente la valeur moyenne classique de l'énergie cinétique calculée pour une distribution électronique P_1 , le deuxième terme définit l'énergie potentielle de la même distribution dans le champ du noyau, quant au troisième, il représente l'énergie potentielle moyenne créée par des répulsions bi-électroniques, calculée à partir d'une fonction de paire P_2 .

Il faut noter que la présence d'un opérateur dérivant dans le premier terme oblige à employer la matrice densité sous forme non diagonale, l'opération $x'_1 = x_1$ (ou $\vec{r}'_1 = \vec{r}_1$) s'effectuant conventionnellement après l'action de l'opérateur.

II.- EFFETS DE CORRELATION - TROU DE COULOMB - TROU DE FERMI.

Le terme $H_{ij} = \frac{1}{r_{ij}}$ représente la répulsion mutuelle entre deux électrons i et j et conduit à une énergie infinie pour $r_{ij} = 0$, ce qui implique une probabilité simultanée nulle en un même point pour les deux électrons. Ainsi la densité de probabilité d'ordre 2 doit tendre vers zéro quand $\vec{r}_1$ tend vers $\vec{r}_2$.

$$\rho_2(x_1, x_2; x_1, x_2) = \rho_2(x_1, x_2) \rightarrow 0 \quad \text{quand } \vec{r}_1 \rightarrow \vec{r}_2$$

chacun des électrons est alors entouré d'un "trou de Coulomb" de façon à rendre compte de la condition précédente.

Il existe de plus, un effet secondaire : le potentiel répulsif influence, de même, les termes non diagonaux de la matrice densité $\rho_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2)$ donc aussi ceux de la matrice d'ordre 1, $\rho_1(x_1, x'_1)$ et par conséquent l'énergie cinétique des électrons. Ce résultat ne fait qu'illustrer le théorème du viriel qui montre que toute variation de l'énergie potentielle modifie l'énergie cinétique du système.

L'antisymétrie de la fonction ψ entraîne les relations suivantes pour les matrices densité d'ordre 2 :

$$\begin{aligned} \rho_2(x_2, x_1; x'_1, x'_2) &= -\rho_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) \\ \rho_2(x_1, x_2; x'_2, x'_1) &= -\rho_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) \end{aligned} \quad (50)$$

ce qui implique

$$\rho_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = 0 \text{ pour } x_1 = x_2 \text{ ou } x'_1 = x'_2 \quad (51)$$

et plus particulièrement

$$\rho_2(x_1, x_2) = 0 \text{ pour } x_1 = x_2 \text{ c'est-à-dire pour } \vec{r}_1 = \vec{r}_2$$

pour deux électrons dans le même état de spin. Ainsi, le problème du "trou de Fermi" où deux électrons de spins parallèles n'ont aucune probabilité de présence simultanée, est une conséquence directe du principe d'antisymétrie. Il est clair que toute fonction N-électronique antisymétrique tiendra compte de cet effet de corrélation, "l'erreur de corrélation" provenant alors d'un mauvais traitement du problème relatif au "trou de Coulomb". Cette erreur est donc due, en grande partie, au fait que l'on néglige la corrélation entre deux électrons de projections de spin opposées d'autant plus que ces électrons se voient souvent assigner les mêmes orbitales d'espace. L'exemple de la fonction monodéterminantielle à électrons indépendants, c'est-à-dire construire sur une base de fonctions monoélectroniques ne dépendant que des coordonnées d'un seul électron, illustre parfaitement le problème.

III.- DENSITES DE PROBABILITE POUR LES FONCTIONS A ELECTRONS INDEPENDANTS.

L'énergie électronique obtenue à partir d'une fonction monodéterminantielle (6) dans le cas à couches complètes a pour expression générale :

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_i \langle \phi_i | h_0 | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left[\langle \phi_i \phi_j | g | \phi_i \phi_j \rangle - \langle \phi_i \phi_j | g | \phi_j \phi_i \rangle \right] \quad (52)$$

que l'on peut comparer à celle obtenue à partir des matrices densités (48) :

$$E = \int h_0(1) \rho_1(x_1; x'_1) dx_1 + \frac{1}{2} \iint g(1,2) \rho_2(x_1, x_2) dx_1 dx_2 \quad (53)$$

$x'_1 = x_1$

Si l'on admet que $\rho_1(x_1; x'_1)$ est développable sur la base des spins orbitales ϕ_i selon

$$\rho_1(x_1; x'_1) = \sum_{i,j} \rho_{1ij} \phi_i(x_1) \phi_j^*(x'_1) \quad (54)$$

où les ρ_{1ij} sont de simples coefficients numériques.

On obtient :

$$\begin{aligned} \int_{x'_1=x_1} h_0(1) \rho_1(x_1; x'_1) dx_1 &= \sum_{i,j} \rho_{1ij} \int \phi_j^*(x_1) h_0(1) \phi_i(x_1) dx_1 \\ &= \sum_{i,j} \rho_{1ij} \langle \phi_j | h_0 | \phi_i \rangle \end{aligned} \quad (55)$$

que l'on identifie au premier membre de droite dans l'équation (52). Il faut alors admettre que $\rho_{1ij} = \delta_{ij}$, ce qui conduit à l'expression de la matrice densité d'ordre 1 sur la base des spin-orbitales :

$$\rho_1(x_1; x'_1) = \sum_{i=\alpha}^v \phi_i(x_1) \phi_i^*(x'_1) \quad (56)$$

On obtiendrait, selon le même procédé d'identification :

$$\rho_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = \sum_{i,j} \left[\phi_i(x_1) \phi_j(x_2) \phi_i^*(x'_1) \phi_j^*(x'_2) - \phi_i(x_2) \phi_j(x_1) \phi_i^*(x'_1) \phi_j^*(x'_2) \right] \quad (57)$$

soit, en termes de matrices densité d'ordre 1 :

$$\rho_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) = \rho_1(x_1; x'_1) \rho_1(x_2; x'_2) - \rho_1(x_2; x'_1) \rho_1(x_1; x'_2) \quad (58)$$

Cette factorisation de la densité bi-électronique en termes monoélectroniques est propre à l'approximation monodéterminantielle : dans ce cas, tout peut être déterminé à l'aide de la fonction $\rho_1(x_1; x'_1)$ souvent appelée matrice densité de Fock-Dirac.

On peut définir ces mêmes quantités sur la base des orbitales d'espace R ; ainsi, toujours dans le cas monodéterminantiel à couches complètes :

$$P_1(\vec{r}_1; \vec{r}'_1) = 2 \sum_R R(\vec{r}_1) R(\vec{r}'_1) \quad (59)$$

$$P_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}'_1, \vec{r}'_2) = P_1(\vec{r}_1; \vec{r}'_1) P_1(\vec{r}_2; \vec{r}'_2) - \frac{1}{2} P_1(\vec{r}_2; \vec{r}'_1) P_1(\vec{r}_1; \vec{r}'_2) \quad (60)$$

Ces fonctions peuvent enfin s'écrire, compte tenu de l'état de spin :

$$P_1^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1; \vec{r}'_1) = \sum_{R \in \text{occ } \alpha} R(\vec{r}_1) R(\vec{r}'_1) \quad (61)$$

$$P_1^{\beta\beta}(\vec{r}_1; \vec{r}'_1) = \sum_{R \in \text{occ } \beta} R(\vec{r}_1) R(\vec{r}'_1)$$

soit

$$P_1(\vec{r}_1; \vec{r}'_1) = P_1^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1; \vec{r}'_1) + P_1^{\beta\beta}(\vec{r}_1; \vec{r}'_1) \quad (62)$$

d'où

$$P_2^{\alpha\alpha, \alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}'_1, \vec{r}'_2) = P_1^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1; \vec{r}'_1) P_1^{\alpha\alpha}(\vec{r}_2; \vec{r}'_2) - P_1^{\alpha\alpha}(\vec{r}_2; \vec{r}'_1) P_1^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1; \vec{r}'_2) \quad (63)$$

$$P_2^{\alpha\beta, \alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}'_1, \vec{r}'_2) = P_1^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1; \vec{r}'_1) P_1^{\beta\beta}(\vec{r}_2; \vec{r}'_2)$$

Les éléments diagonaux s'écrivant :

$$P_2^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P_1^{\alpha}(\vec{r}_1) P_1^{\alpha}(\vec{r}_2) - P_1^{\alpha\alpha}(\vec{r}_2; \vec{r}_1) P_1^{\alpha\alpha}(\vec{r}_1; \vec{r}_2) \quad (64)$$

$$P_2^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P_1^{\alpha}(\vec{r}_1) P_1^{\beta}(\vec{r}_2) \quad (65)$$

Ces deux dernières expressions donnent une image claire de la description de la corrélation dans l'approximation monodéterminantielle :

- les électrons de même état de spin sont décrits par une fonction de paire corrélée qui tend vers zéro lorsque $\vec{r}_2$ tend vers $\vec{r}_1$. Comme nous l'avons déjà remarqué, ceci n'est que la conséquence du principe d'antisymétrie. La fonction monodéterminantielle rend donc bien compte de la corrélation pour le trou de Fermi ;

- dans le modèle à électrons indépendants la fonction ψ est construite sur des produits d'orbitales ϕ indépendantes les unes des autres ; les fonctions densité P_1 sont donc elle-même indépendantes. Pour les électrons d'états de spin différents, la probabilité d'ordre 2, égale au produit de deux probabilités monoélectroniques indépendantes, ne tend pas vers zéro lorsque

$\vec{r}_1$ se confond avec $\vec{r}_2$, d'où une mauvaise analyse du trou de Coulomb. Plus généralement, la forme (65) de $P_2^{\alpha\beta}$ montre que la probabilité pour que deux éléments de volume soient simultanément occupés chacun par un électron de spin différent, est traitée comme un problème à particules indépendantes. Dans un tel modèle, il n'est tenu aucun compte d'une possible corrélation entre électrons de spins différents. C'est là, le défaut le plus grave de l'approximation.

IV. - UN ESSAI D'INTERPRETATION DE LA CORRELATION DANS LE CAS BI-ELECTRONIQUE : L'EQUATION D'AUTOCORRELATION.

Il est donc clair, pour les électrons à spin opposés, qu'une densité de probabilité bi-électronique exprimée comme produit de probabilités mono-électroniques indépendantes conduit à ignorer les effets de corrélation. Nous allons montrer ¹⁸², pour les systèmes à deux électrons, qu'une simple contrainte de corrélation au niveau de cette densité biparticulaire permet des résultats nettement plus proches de la réalité expérimentale que ceux donnés par les méthodes à électrons indépendants.

A- Densité de probabilité conditionnelle - Calcul de la densité monoélectronique

En effet, au lieu de l'expression (65) de la densité bi-électronique, il est possible d'en écrire une forme corrélée :

$$P_2^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P_{[1]}^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) P_1^{\beta}(\vec{r}_2) \quad (66)$$

où P_2 et P_1 sont les densités mono et bi-électroniques classiques, $P_{[1]}^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ est la densité électronique conditionnelle qui exprime la probabilité de présence d'un électron de spin α au point $\vec{r}_1$, l'autre, de spin β , se trouvant au point $\vec{r}_2$.

Le principe d'antisymétrie appliqué aux éléments diagonaux des matrices densités d'ordre 2 (50) impose la condition

$$P_2^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = P_2^{\beta\alpha}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)$$

soit

(67)

$$P_{[1]}^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) P_1^{\beta}(\vec{r}_2) = P_{[1]}^{\beta\alpha}(\vec{r}_2, \vec{r}_1) P_1^{\alpha}(\vec{r}_1)$$

qui conduit à une expression de la densité de probabilité monoélectronique :

$$P_1^{\beta}(\vec{r}_2) = \frac{P_{[1]}^{\beta\alpha}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)}{P_{[1]}^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} P_1^{\alpha}(\vec{r}_1) \quad (68)$$

que l'on peut intégrer sur tout l'espace de définition de $\vec{r}_2$, pour obtenir

$$\begin{aligned} 1 &= \int P_1^{\beta}(\vec{r}_2) d\vec{r}_2 = \int \frac{P_{[1]}^{\beta\alpha}(\vec{r}_2, \vec{r}_1)}{P_{[1]}^{\alpha\beta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2)} d\vec{r}_2 P_1^{\alpha}(\vec{r}_1) \\ &= A(\vec{r}_1) P_1^{\alpha}(\vec{r}_1) \end{aligned} \quad (69)$$

d'où une expression de la densité de probabilité monoélectronique :

$$P_1^{\alpha}(\vec{r}_1) = \frac{1}{A(\vec{r}_1)} \quad (70)$$

exprimée indépendamment des variables de spin, toutes les expressions précédentes étant symétriques par rapport à l'échange α/β .

B- Méthode de résolution

Dans le cas de systèmes à deux électrons à l'état fondamental, on peut poser que la densité conditionnelle monoparticulaire s'exprime à partir d'une fonction monoélectronique, sous la forme :

$$P_{[1]}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \psi_{\vec{r}_2}^*(\vec{r}_1) \psi_{\vec{r}_2}(\vec{r}_1) \quad (71)$$

cette fonction $\psi_{\vec{r}_j}(\vec{r}_i)$ d'un électron, dépendant implicitement ou explicitement de la position $\vec{r}_j$ de l'autre électron. La détermination de cette fonction peut se faire par la résolution de l'équation monoparticulaire suivante ¹⁹⁷ :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \psi_{\vec{r}_j}(\vec{r}_i) = \epsilon_{\vec{r}_j} \psi_{\vec{r}_j}(\vec{r}_i) \quad (72)$$

équation aux valeurs propres qui permet de calculer l'énergie d'un électron dans le champ du noyau et de l'autre électron. Il suffit alors que ψ soit fonction d'un paramètre variationnel quelconque pour obtenir la "meilleure énergie" et la "meilleure fonction" possible. Ainsi, après avoir choisi une distribution de points $\vec{r}_j$ pour un électron, on calcule pour tout $\vec{r}_j$, l'énergie totale $\epsilon_{\vec{r}_j}$, l'énergie cinétique $T_{\vec{r}_j}$ et potentielle $V_{\vec{r}_j}$ de l'autre électron. L'équation (71) permet d'obtenir les valeurs ponctuelles de $P_{[1]}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ et de $P_{[1]}(\vec{r}_j, \vec{r}_i)$.

L'intégration sur $\vec{r}_j$ selon l'équation (69) des quantités $\frac{P_{[1]}(\vec{r}_j, \vec{r}_i)}{P_{[1]}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)}$ conduit aux valeurs $A(\vec{r}_i)$ et finalement aux valeurs ponctuelles de la densité de probabilité monoélectronique $P_1(\vec{r}_i)$.

Cette densité permet alors de calculer l'énergie potentielle du système ainsi que l'énergie cinétique d'un des électrons selon les intégrations suivantes :

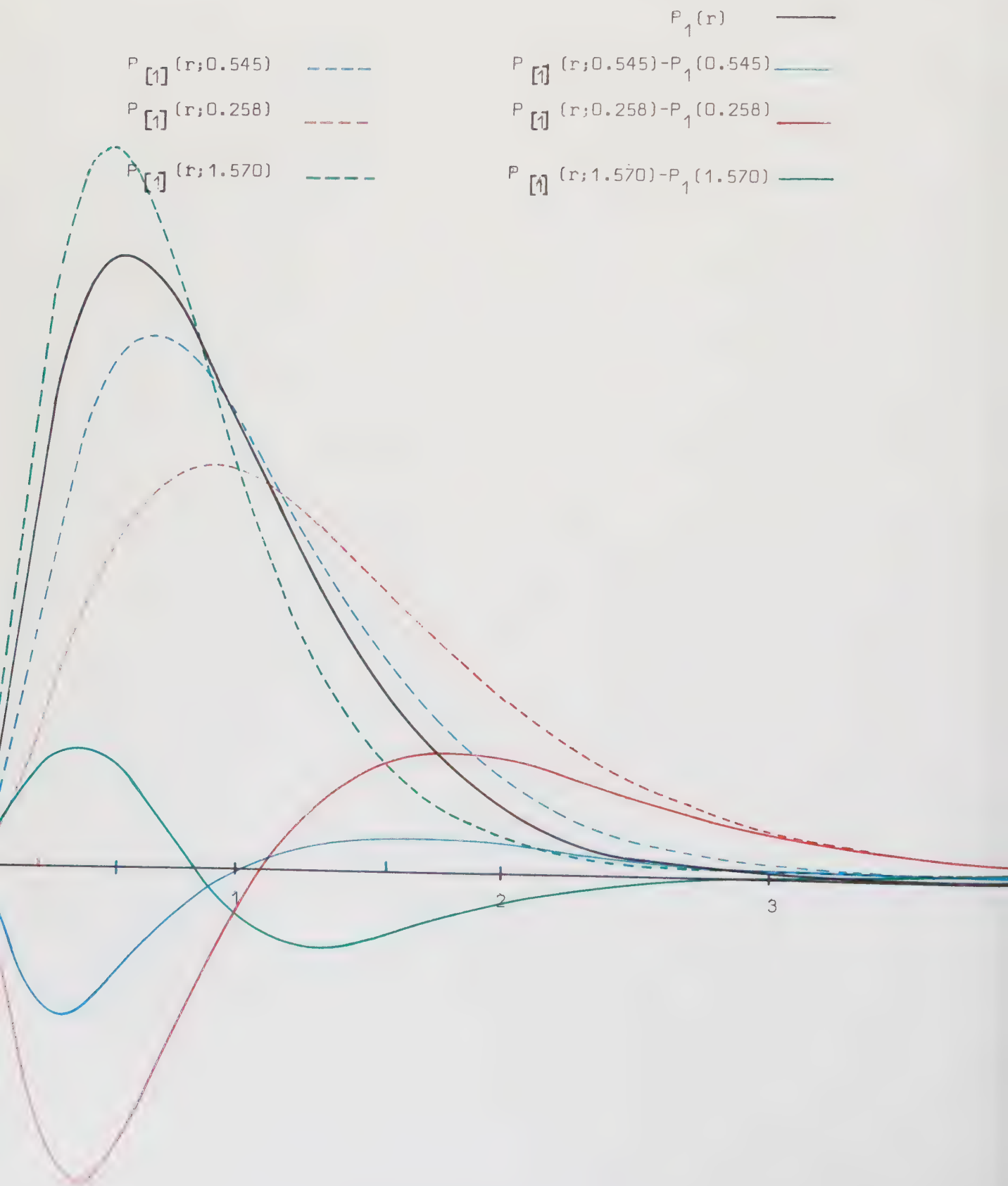
$$\begin{aligned} \bar{V} &= \int \left[V_{\vec{r}_i}(\vec{r}_j) - \frac{Z}{r_i} \right] P_1(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \\ \bar{T}_j &= \int T_{\vec{r}_i}(\vec{r}_j) P_1(\vec{r}_i) d\vec{r}_i \end{aligned} \quad (73)$$

Si l'on admet que la densité $P_1(\vec{r}_i)$ peut elle aussi se développer sous la forme classique :

$$P_1(\vec{r}_i) = \phi^*(\vec{r}_i) \phi(\vec{r}_i) \quad (74)$$

Fig. I : Courbe $P_1(r)$

quelques courbes $P_1(r_i; r_j)$ et $P_1(r_i; r_j) - P_1(r_j)$
en fonction de r (en unités atomiques)



nous connaissons alors, point par point, une fonction $\Phi(\vec{r}_1)$ qui permet d'obtenir l'énergie cinétique de l'autre électron, d'après :

$$\bar{T}_1 = \int \Phi^*(\vec{r}_1) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \Phi(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \quad (75)$$

afin d'obtenir l'énergie totale du système bi-électronique.

C- Résultats

La méthode a été appliquée à l'atome d'Hélium et à quelques ions isoélectroniques dans leurs états fondamentaux sur une base de fonction $\psi_{r_j}(\vec{r}_1)$ de type 1s :

$$\psi_{r_j}(\vec{r}_1) = \left[\frac{\xi_{r_j}^3}{\pi} \right]^{1/2} \exp \left(-\xi_{r_j} r_1 \right) \quad (76)$$

Cette fonction monoélectronique dépend de la position $\vec{r}_j$ de l'autre électron au travers du paramètre exponentiel ξ_{r_j} que l'on peut déterminer en optimisant la valeur ξ_{r_j} de l'énergie obtenue par l'équation (72).

Ainsi, à titre d'exemple, dans le cas de l'atome d'Hélium, on obtient les résultats (en unités atomiques) résumés dans le tableau I.

Les différentes valeurs des densités de probabilité conditionnelle ou indépendante sont directement accessibles ; ainsi la densité $P_1(\vec{r}_1)$ obtenue pour l'Hélium, quelques densités de probabilité conditionnelle $P_{[1]}(r_1; r_j)$, les différences $P_{[1]}(r_1; r_j) - P_1(\vec{r}_j)$ sont représentées dans la figure I.

Les énergies électroniques totales calculées pour différents ions sont notées dans le tableau II. On les compare aux résultats obtenus par la méthode auto-cohérente Hartree-Fock sur base étendue ns, np de Roothaan, Sachs et Weiss¹⁸³ à ceux obtenus par Davis¹⁸⁴ à partir d'une interaction de configurations de 11 termes uniquement de type s (limite radiale) et enfin aux énergies expérimentales¹⁸⁵. Tous les résultats sont notés en unités atomiques.

r	ξ_r	ϵ_r
0.004	1.000	- 0.500
0.022	1.000	- 0.500
0.056	1.006	- 0.502
0.105	1.020	- 0.507
0.171	1.051	- 0.518
0.257	1.112	- 0.538
0.363	1.223	- 0.580
0.493	1.402	- 0.654
0.651	1.624	- 0.775
0.842	1.807	- 0.936
1.070	1.915	- 1.109
1.344	1.968	- 1.269
1.671	1.980	- 1.404
2.063	1.997	- 1.515
3.088	1.999	- 1.676
4.525	1.999	- 1.779
6.408	2.000	- 1.844
7.107	2.000	- 1.859
9.950	2.000	- 1.899

TABLEAU I : valeurs du paramètre ξ , de l'énergie ϵ d'un électron en fonction de la position r de l'autre électron (u.a.)

Z	notre méthode réf.(184)	méthode HF réf.(185)	limite s réf.(186)	énergies expérimentales réf.(187)
2	- 2.8907	- 2.8617	- 2.8790	- 2.90376
3	- 7.2633	- 7.2364	- 7.2525	- 7.28049
4	- 13.6408	- 13.6113	- 13.6268	- 13.65737
5	- 22.0186	- 21.3862	- 22.0015	- 22.03584
6	- 32.3915	- 32.3612	- 32.3763	- 32.41703
7	- 44.7721	- 44.7361	- 44.7511	- 44.80246
8	- 59.1508	- 59.1111	- 59.1260	- 59.19386

TABLEAU II : énergies électroniques (u.a.) des états fondamentaux des systèmes à deux électrons

Les résultats obtenus donnent une bonne approximation de l'énergie électronique. A partir d'une base minimale de type 1s soumise à la condition de corrélation de la densité d'ordre 2, nous obtenons des énergies nettement plus proches de l'expérience que celles issues de calculs sur base plus élaborée. Il faut aussi noter que ces résultats dépassent même les prévisions de la limite radiale déterminée dans l'hypothèse des électrons indépendants.

D- Les problèmes numériques

La méthode nécessite de nombreuses résolutions numériques. Ainsi les formules (69), (73) et (75) ne peuvent se résoudre que par intégration numérique. De plus, la formule (75), de par la présence de l'opérateur ∇^2 fait appel à une dérivation numérique. En effet, la fonction $\phi(\vec{r}_1)$, déduite de la densité $P_1(\vec{r}_1)$, n'est connue que par points. Notre étude est donc largement tributaire de la méthode numérique choisie. Il faut aussi remarquer que toutes les intégrations et dérivations ne sont concevables que pour une distribution unique de points alors que les fonctions à intégrer peuvent largement différer (en particulier les $P_{[1]}^\alpha(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$), et que telle distribution de points qui conduit à un ensemble d'intégrations précises peut donner de médiocres résultats quant à la dérivation.

Ainsi, une fois choisie une méthode classique de dérivation en 5 points, la méthode d'intégration de Gauss-Legendre avec point milieu variable ¹⁸⁶ nous est apparue la plus précise et la plus souple d'emploi. Les calculs ont été menés selon les critères suivants :

- utilisation de la double précision (13 chiffres significatifs compte tenu des erreurs d'arrondi) ;
- le degré N du polynôme - ie le nombre de points de la distribution - est considéré comme suffisant lorsque le résultat de l'énergie est

égal jusqu'à la quatrième décimale à celui obtenu à partir d'un polynôme de degré $N-10$.

Nous avons été ainsi amenés à choisir $N = 40$.

- la borne B d'intégration est choisie telle que $P_1(B) < 10^{-8}$,
- le point milieu de la distribution est alors déterminé selon les deux critères :
 - meilleur coefficient du viriel
 - meilleur coefficient de précision ; ce dernier est arbitrairement défini comme le rapport de l'intégration de Gauss de la dérivée en 5 points de $P_1(\vec{r})$ sur la valeur même de cette densité. Ces deux coefficients devant tendre vers l'unité, les moins bonnes valeurs trouvées sont respectivement 0,991 et 0,997 . Ainsi, les valeurs citées au tableau II ne sont pas les meilleurs valeurs de l'énergie directement calculées mais les énergies totales compte tenu des précautions citées ci-dessus. Malgré ces dernières, les fluctuations de précision - surtout fonction du point milieu - sont telles qu'il serait illusoire de vouloir afficher plus de 4 décimales significatives au résultat final.

E- Possibilité d'extension de la méthode

On peut prévoir mieux tenir compte des effets de corrélation angulaire par l'emploi de fonctions de symétrie différente de la symétrie sphérique, et même pouvoir étudier les états excités des systèmes bi-électroniques. L'introduction de formes corrélées du type de la fonction $\psi_{r_j}(\vec{r}_1)$ dans l'expression d'une fonction de paires traitée dans le formalisme des fonctions de groupe ^{104,181b} peut conduire à l'étude de systèmes à plus de deux électrons si l'on modifie l'équation (72) pour tenir compte du potentiel moyen des $(N-2)$ autres électrons.

Il faut toutefois noter que l'emploi de fonctions de type 1s (76) facilite le travail d'intégration, de par la symétrie sphérique seule la variable r est traitée numériquement, les variables θ et ϕ étant directement intégrables. Cependant, nous voyons que les calculs doivent être menés avec discernement et qu'il faut s'entourer de plusieurs précautions de précision avant d'annoncer un résultat. De nombreux essais, particulièrement avec introduction de forme fonctionnelle $2p_z$ pour une meilleure étude de la corrélation angulaire et d'états excités P de l'Hélium n'ont pu hélas, que confirmer ces prévisions. Aussi, si une telle approche nous a permis de préciser le rôle de la corrélation bi-électronique au niveau des densités de probabilité, elle ne pourra tout au plus que nous permettre de reposer le problème en termes de fonctions de paires déterminées par des techniques issues des considérations précédentes.

- CHAPITRE TROISIEME -

Notre but n'est pas d'atteindre les précisions phénoménales des "méthodes r_{ij} "²⁸⁻³¹ dans le cas bi-électronique, malheureusement non transposables aux systèmes plus riches en électrons, sauf au moyen de méthodes approchées^{40,177}. Nous nous proposons d'obtenir des précisions raisonnables - en net progrès par rapport au calcul à "électrons indépendants" ne tenant pas compte de la corrélation - sur la base la plus courte possible, en laissant la porte ouverte aux améliorations sur bases plus élaborées au prix de calculs plus difficiles. A notre connaissance, toutes les méthodes citées en introduction conduisent à une expression de la fonction qui n'est guère explicite ; nous essaierons, quant à nous, d'en obtenir une forme simple et interprétable pour des calculs d'autres observables que l'énergie électronique.

On peut initialement considérer l'étude de la corrélation électronique comme un problème de fonctions de paires, les interactions d'ordre supérieur n'intervenant qu'en termes correctifs souvent négligeables^{69,86}. Le problème est alors de bien rendre compte de la corrélation intra-paire et de décrire les effets extérieurs au travers d'un potentiel moyen.

Enfin, la simplicité du formalisme devra être liée à celle des notions chimiques de base, le choix des paires électroniques par exemple pouvant directement se faire à partir de la connaissance des différentes couches électroniques.

I.- FONCTIONS DE GROUPE.

A- Définition - Conditions d'orthogonalité

A partir d'un ensemble N-électronique, on peut définir un certain nombre de groupes A,B,...,R,... respectivement de $N_A, N_B, \dots, N_R, \dots$ électrons.

Si l'on suppose que chacun des groupes R est convenablement décrit par une fonction antisymétrisée Φ_R , il est possible d'écrire la fonction N-électronique sous la forme d'un produit antisymétrisé de fonctions de groupe telle que :

$$\psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} A \Phi_A(x_1, \dots, x_{N_A}) \Phi_B(x_{N_A+1}, \dots, x_{N_A+N_B}) \dots (77)$$

Au cas où il y a peu d'interaction entre les différents groupes d'électrons, un tel produit de fonctions Φ_R indépendantes peut conduire à une bonne description des phénomènes électroniques, à la condition que les effets de corrélation soient convenablement traités à l'intérieur même de chaque groupe. Mais si ces interactions ne sont pas négligeables, on peut encore espérer en tenir compte à l'aide de potentiels moyens intergroupes éventuellement autocohérents.

En général, si un jeu de spin-orbitales orthogonales est partagé en deux jeux disjoints, les fonctions antisymétrisées bâties sur ces deux bases sont orthogonales au sens fort. Ainsi, Parr¹⁹³ montre qu'il est préférable d'appliquer cette condition d'orthogonalité forte pour les fonctions du type produit antisymétrisé de fonctions de groupe. Dans ce cas, pour tous groupes R et S différents, nous aurons :

$$\int \Phi_R^*(x_1, x_a, x_b \dots) \Phi_S(x_1, x_c, x_d \dots) dx_1 = 0 \quad (78)$$

l'intégration selon une quelconque variable x_1 commune à deux groupes différents devant s'annuler pour toutes valeurs des autres variables.

B- Éléments matriciels

De la même façon que l'on obtient les éléments matriciels de l'Hamiltonien sur la base de fonctions déterminants de Slater, Mac Weeny^{181b} donne les expressions des matrices densité d'ordre 1 et 2 sur la base des fonctions de groupe. Si on se limite au cas simple d'une seule fonction du type

(77), on obtient :

$$\rho_1(x_1, x'_1) = \sum_R \rho_1^R(x_1, x'_1) \quad (79)$$

$$\begin{aligned} \rho_2(x_1, x_2, x'_1, x'_2) &= \sum_R \rho_2^R(x_1, x_2, x'_1, x'_2) \\ &+ (1-P_{12}) \sum_{S \neq R} \rho_1^R(x_1, x'_1) \rho_1^S(x_2, x'_2) + \rho_1^R(x_2, x'_2) \rho_1^S(x_1, x'_1) \end{aligned} \quad (80)$$

où $\rho_1^R, \rho_1^S, \rho_2^R$ désignent les matrices densités définies en (41-42) sur la base des fonctions de groupe antisymétrisées Φ_R et Φ_S appartenant à ψ . Il est alors possible d'obtenir une valeur de l'énergie à partir de l'équation (48) exprimée en fonction de ρ_1 et ρ_2 .

II.- EXPRESSION DE LA FONCTION DE PAIRE.

Si la fonction électronique choisie satisfait au principe d'antisymétrie, nous avons vu que la corrélation entre électrons de même état de spin est parfaitement prise en compte, du moins pour le trou de Fermi. Il paraît alors évident que les effets principaux de corrélation se manifestent au niveau des paires électroniques de fonctions de spin différentes et d'autant plus que les deux électrons sont décrits par les mêmes orbitales spatiales tendant à leur donner un maximum de probabilité de présence dans des volumes communs. Il est alors possible de construire la fonction ψ sur la base de fonctions de paires Φ_R correspondant à la description de tels électrons, les autres pouvant être décrits par de simples fonctions monoélectroniques. La détermination de ces fonctions de paires pourra alors se faire selon les critères suivants :

- l'hypothèse encore peu utilisée¹⁶⁵⁻¹⁷¹ de l'Hamiltonien biparticulaire non séparable introduit la densité de probabilité conditionnelle monoélectronique construite sur une base $\psi_{r_j}(\vec{r}_1)$ fonction propre de l'équation (72) qui tient explicitement compte de la position de l'autre électron. Une fonction

de paire construite à partir des développements du chapitre précédent ne pourra fournir que des valeurs ponctuelles ;

- cette restriction se trouve en contradiction avec notre désir de vouloir traiter les effets extérieurs à la paire par un potentiel moyen. Il faut donc admettre que la fonction de paire pourra s'exprimer sur une base de fonctions monoélectroniques indépendantes, apparemment du moins, des fonctions représentant les autres électrons.

Les problèmes de corrélation intra-paire imposent une fonction locale, les effets extérieurs aux deux électrons corrélés traités à l'aide d'un potentiel moyen conduisent à une forme hybride pour la fonction de paire. Il est, en fait, possible de tenir compte de ces deux conditions, apparemment inconciliables, dans le cadre du principe de l'antisymétrie et de l'application du principe variationnel.

L'opérateur monoélectronique relatif à un électron d'une paire (μ, ν) peut alors s'écrire :

$$F_{(\vec{r}_\mu)} = h^0(\nu) + \frac{1}{|\vec{r}_\nu - \vec{r}_\mu|} + \sum_{i=1}^{N-2} \langle i(\omega) | \frac{1}{r_{\nu\omega}} | i(\omega) \rangle_\omega \quad (81)$$

Cette expression équivalente de l'équation (72) du chapitre précédent, tient compte explicitement de la position $\vec{r}_\mu$ de l'autre électron de la paire et du potentiel créé par les autres électrons ; la somme sur i porte sur les spin-orbitales décrivant les $N-2$ électrons extérieurs à la paire - l'indice extérieur ω indiquant que l'intégration sur la variable ω a été effectuée.

Cet opérateur admet comme fonctions propres des fonctions $|j_{\vec{r}_\mu}^+(\nu)\rangle_\mu$ telles que

$$F_{(\vec{r}_\mu)} |j_{\vec{r}_\mu}^+(\nu)\rangle_\mu = \epsilon_{\vec{r}_\mu}^+ |j_{\vec{r}_\mu}^+(\nu)\rangle_\mu \quad (82)$$

La forme antisymétrisée de la fonction de paire peut alors se développer - dans le cas à couches complètes pour simplifier - à partir de la fonction déterminant classique selon :

$$\Phi(1,2) = N \sum_{i=1}^2 \sum_{\mu=1}^2 (-1)^{i+\mu} |i(\mu)\rangle |j_{r_{\mu}}^{\rightarrow}(v \neq \mu)\rangle \quad (83)$$

telle que les fonctions locales $|j_{r_{\mu}}^{\rightarrow}(v)\rangle$ répondant à notre première condition soient, comme dans l'analyse de la probabilité conditionnelle, fonctions propres de $F_{r_{\mu}}^{\rightarrow}$ et que les fonctions $|i(\mu)\rangle$ liées aux précédentes au travers du principe de variation, puissent rendre compte d'un potentiel moyen sur les électrons extérieurs à la paire.

L'introduction de paramètres variationnels dans l'expression de $|j_{r_{\mu}}^{\rightarrow}(v)\rangle$ permet l'optimisation de l'énergie ponctuelle $\epsilon_{r_{\mu}}^{\rightarrow}$ qui donne le meilleur jeu de fonctions $|j_{r_{\mu}}^{\rightarrow}(v)\rangle$. L'énergie de paire s'obtient à partir de l'équation (48), les matrices densités du premier et deuxième ordre s'exprimant à l'aide de $\Phi(1,2)$. La minimisation de cette énergie sur la base des fonctions $|i(v)\rangle$ conduit alors à la valeur optimale et à l'expression finale de la fonction de paire exprimée sous forme de produit antisymétrisé de fonctions mono-électroniques "ponctuelles corrélées" et de fonctions non locales indépendantes des coordonnées des autres électrons. Ces dernières qui interviennent au travers du potentiel moyen dans la détermination des fonctions des autres paires peuvent exprimer la corrélation intergroupe et donner éventuellement lieu à un développement autocohérent.

III.- ETUDE DES SYSTEMES BI-ELECTRONIQUES - ETATS FONDAMENTAUX $1s^2 1S_0$

Il nous faut, tout d'abord, étudier le problème de deux électrons décrits par une fonction de paire $\Phi(1,2)$ - équation (83) - déterminée en l'absence de potentiel extérieur. L'opérateur $F_{r_{\mu}}^{\rightarrow}(v)$ défini par l'équation (81) prend alors la forme plus simple de l'équation (72).

A- Expression de l'énergie

Si on identifie $|j_{\vec{r}_\mu}(v)\rangle$ à la forme (76) on définit la fonction

$$1\sigma_\mu(v) \equiv |j_{\vec{r}_\mu}(v)\rangle = \left[\frac{\xi_{\vec{r}_\mu}^3}{\pi} \right]^{1/2} \exp(-\xi_{\vec{r}_\mu} \cdot \vec{r}_v) \quad (84)$$

La fonction $|i(\mu)\rangle$ s'exprime simplement selon :

$$1s(\mu) \equiv |i(\mu)\rangle = \left[\frac{\xi^3}{\pi} \right]^{1/2} \exp(-\xi r_\mu) \quad (85)$$

La fonction de paire déduite de la fonction déterminant construite dans l'approximation à électrons indépendants, s'écrit alors selon la définition (83)

$$\Phi(1,2) = \mathcal{N} \left\{ \begin{vmatrix} 1s(1) & 1\sigma_2(1) \\ 1s(2) & 1\sigma_1(2) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1s(1) & 1\sigma_2(1) \\ 1s(2) & 1\sigma_1(2) \end{vmatrix} \right\} \quad (86)$$

(les barres supérieures signifiant les états de spin β).

La condition de norme sur $\Phi(1,2)$ définit la constante $\mathcal{N}$ comme devant être égale à

$$\mathcal{N} = \frac{1}{2 \sqrt{1+S}}$$

où S s'exprime comme une double intégrale de recouvrement

$$S = \iint 1s(1) 1\sigma_2(1) 1s(2) 1\sigma_1(2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (87)$$

Les fonctions $1\sigma_\mu(v)$ sont solution de l'équation :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_v^2 - \frac{Z}{r_v} + \frac{1}{|\vec{r}_v - \vec{r}_\mu|} \right] 1\sigma_{\vec{r}_\mu}(v) = \epsilon_{\vec{r}_\mu} 1\sigma_{\vec{r}_\mu}(v) \quad (88)$$

le meilleur jeu de ces fonctions est déterminé pour tout point $\vec{r}_\mu^*$ par la condition

$$\frac{\partial \epsilon_{\vec{r}_\mu}}{\partial \xi_{\vec{r}_\mu}} = 0 \quad (89)$$

* l'adoption de formes fonctionnelles $1s$ introduit une symétrie sphérique qui permet de noter r_μ en lieu et place de $\vec{r}_\mu$.

L'équation (86) de la fonction de paire permet d'exprimer la matrice densité d'ordre 1 et le terme diagonal d'ordre 2, on obtient respectivement :

$$\rho_1(x_1; x'_1) = \frac{1}{2(1+S)} \left\{ \begin{aligned} & \langle 1s(1)1s(1')\overline{1\sigma_1(2)}\overline{1\sigma_1(2)} \rangle_2 + \langle 1s(1)1\sigma_2(1')\overline{1\sigma_1(2)}\overline{1s(2)} \rangle_2 \\ & + \langle \overline{1s(1)}\overline{1s(1')}1\sigma_1(2)1\sigma_1(2) \rangle_2 + \langle \overline{1s(1)}\overline{1\sigma_2(1')}1\sigma_1(2)1s(2) \rangle_2 \\ & + \langle 1\sigma_2(1)1s(1')\overline{1s(2)}\overline{1\sigma_1(2)} \rangle_2 + \langle 1\sigma_2(1)1\sigma_2(1')\overline{1s(2)}\overline{1s(2)} \rangle_2 \\ & + \langle \overline{1\sigma_2(1)}\overline{1s(1')}1s(2)1\sigma_1(2) \rangle_2 + \langle \overline{1\sigma_2(1)}\overline{1\sigma_2(1')}1s(2)1s(2) \rangle_2 \end{aligned} \right\} \quad (90)$$

où l'indice inférieur externe 2 indique que l'intégration sur la variable 2 a été effectuée.

$$\rho_2(x_1, x_2) = \frac{1}{2(1+S)} \left\{ \begin{aligned} & 1s(1)1s(1)\overline{1\sigma_1(2)}\overline{1\sigma_1(2)} + \overline{1s(1)}\overline{1s(1)}1\sigma_1(2)1\sigma_1(2) \\ & + 1\sigma_2(1)1\sigma_2(1)\overline{1s(2)}\overline{1s(2)} + \overline{1\sigma_2(1)}\overline{1\sigma_2(1)}1s(2)1s(2) \\ & + 2 \left[1s(1)1\sigma_2(1)1s(2)1\sigma_1(2) + 1s(1)1\sigma_2(1)1s(2)1\sigma_1(2) \right] \\ & - 1s(1)\overline{1s(1)}1\sigma_1(2)\overline{1\sigma_1(2)} - 1s(1)\overline{1\sigma_2(1)}1s(2)\overline{1\sigma_1(2)} \\ & - \overline{1s(1)}1\sigma_2(1)\overline{1s(2)}1\sigma_1(2) - 1\sigma_2(1)\overline{1\sigma_2(1)}1s(2)\overline{1s(2)} \end{aligned} \right\} \quad (91)$$

(les 4 derniers termes disparaissant après intégration sur les variables de spin)

Ces expressions permettent de calculer l'énergie selon (48-49)

$$\begin{aligned} E &= \int_{x'_1=x_1} h^0(1) \rho_1(x_1; x'_1) dx_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_2(x_1, x_2) dx_1 dx_2 \\ &= \frac{1}{1+S} \left\{ \begin{aligned} & \langle 1s | h^0 | 1s \rangle + \langle [\langle 1\sigma_2(1) | h^0(1) | 1\sigma_2(1) \rangle] 1s(2) 1s(2) \rangle \\ & + 2 \langle [\langle 1\sigma_2(1) | h^0(1) | 1s(1) \rangle] 1s(2) 1\sigma_1(2) \rangle \\ & + \langle 1\sigma_2(1) 1\sigma_2(1) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(2) 1s(2) \rangle + \langle 1s(1) 1\sigma_2(1) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(2) 1\sigma_1(2) \rangle \end{aligned} \right\} \quad (92) \end{aligned}$$

L'équation (88) montre que

$$\epsilon_2(1) = \langle 1\sigma_2(1) | h^0(1) | 1\sigma_2(1) \rangle + \langle 1\sigma_2(1) | \frac{1}{\vec{r}_1 - \vec{r}_2} | 1\sigma_2(1) \rangle_1 \quad (93)$$

ce qui permet de réécrire

$$\begin{aligned}
 E = \frac{1}{1+S} \bigg\{ & \langle 1s | h^0 | 1s \rangle + \langle \epsilon_2(1) \ 1s(2) \ 1s(2) \rangle \\
 & + 2 \langle [\langle 1\sigma_2(1) | h^0(1) | 1s(2) \rangle] \ 1s(2) \ 1\sigma_1(2) \rangle \\
 & + \langle 1s(1) \ 1\sigma_2(1) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(2) \ 1\sigma_1(2) \rangle \bigg\} \quad (94)
 \end{aligned}$$

Les fonctions 1σ ainsi que les valeurs ponctuelles des énergies monoélectroniques ϵ ayant été précédemment déterminées -équations (88) et (89)-, il ne reste plus qu'à optimiser l'énergie totale E par rapport au paramètre ξ de la fonction $1s$ pour déterminer complètement la fonction de paire (86) et la meilleure énergie associée (94).

Les équations précédentes écrites dans l'hypothèse de développement minimal pour les fonctions $1s$ et 1σ sont évidemment généralisables à toute autre forme, en particulier nous avons mené des calculs sur les bases suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} 1s \text{ pure} \\ 1\sigma_{(\mu)}(v) = C_{1\mu} \ 1s_{\mu}(v) + C_{2\mu} \ 2s_{\mu}(v) \end{array} \right.$$

et

$$\left\{ \begin{array}{l} 1s \text{ pure} \\ 1\sigma_{\mu}(v) = C_{1\mu} \ 1s_{\mu}(v) + C_{2\mu} \ 2p_{z\mu}(v) \end{array} \right.$$

Mises à part les difficultés supplémentaires de calcul, toutes les expressions précédentes restent valables, en particulier l'équation (94) donnant l'énergie électronique totale.

B- Résolution numérique

Il est évident que les expressions (87) pour S , (93) pour $\epsilon_{r_{\mu}}(v)$ et (94) pour E ne peuvent se calculer que par intégrations numériques

intégrales bi-électroniques doubles dans le cas de E et S. Mais il s'agit, cette fois, de calculs numériques portant sur les intégrales classiques de la chimie théorique développées toutes sur le même type de fonctions. Aussi, la méthode se trouve-t-elle libérée des entraves de précision auxquelles était liée notre première étude. C'est ainsi que nous avons à nouveau employé la méthode d'intégration de Gauss-Legendre avec point milieu variable. Le résultat final reste raisonnablement indépendant de la variation du point milieu, seul le degré du polynôme agit sur la précision des calculs.

Dans le cas de la base minimale de type $1s$, la symétrie sphérique entraîne la simplification d'une seule intégration de la variable r . Si on introduit une symétrie telle que celle de $2p_z$ les calculs doivent alors être menés en coordonnées cylindriques avec une double intégration selon r et z , la troisième variable, ϕ , s'intégrant toujours directement, ce qui oblige à prendre un nombre de points, carré du précédent et augmente notablement les temps de calcul. De plus, l'emploi de la base courte $1s, 1\sigma$, permet une solution analytique de l'équation (89) de minimisation de ϵ . Il ne peut en être de même lorsque plusieurs paramètres linéaires et exponentiels sont introduits. Nous avons alors employé un programme de minimisation de fonctions à plusieurs paramètres, mis au point au laboratoire¹⁸⁸ selon la méthode du "gradient" de Marquadt¹⁸⁹

C- Résultats

Les calculs ont été menés en double précision pour des polynômes de Legendre de degré 10, 18, 24 et 40 dans le cas des bases à symétrie sphérique et avec une distribution de points 10×10 pour la dernière base.

a) base minimale

Le tableau III rassemble quelques résultats ponctuels obtenus pour le degré $N = 40$: les coefficients exponentiels ξ_r de la fonction $1\sigma_r$

varient de $(Z-1)$ à Z et tendent vers Z d'autant plus rapidement que Z croît. Ces résultats sont illustrés par la figure II. De même on peut voir que les énergies monoélectroniques ϵ_r évoluent de $-\frac{1}{2}(Z-1)^2$ à $-\frac{1}{2}Z^2$ en fonction de la position r de l'autre électron.

Les énergies calculées à différents degrés de précision et selon différentes valeurs de Z sont réunies dans le tableau IV. On y trouve également les valeurs optimisées du paramètre ξ de la fonction $1s$. La comparaison avec les énergies expérimentales illustre un accord excellent. Dans le cas $N = 40$, l'erreur est toujours inférieure à 1 pour mille, de l'ordre de 1 pour 10.000 pour l'Hélium. Les énergies autocohérentes Hartree-Fock¹⁸³ précédemment citées (Tableau II) ainsi que la limite radiale¹⁸⁴ - respectivement - 2.8617 et 2.8790 pour He - ne sont même plus compétitives vis à vis d'un simple calcul en 10 points. Des études annexes ont montré que la variation de point milieu n'avait guère d'influence et on voit que les résultats tendent asymptotiquement vers les valeurs expérimentales en fonction du degré du polynôme d'intégration.

b) bases étendues

Afin d'étudier le rôle d'une extension de la base, nous avons utilisé les deux bases $1s, 1\sigma_r(1s_r, 2s_r)$ et $1s, 1\sigma_r(1s_r, 2p_{zr})$. Pour la première, les calculs ont montré que le rôle d'une fonction $2s_r$ (orthogonalisée) dans le développement de $1\sigma_r$ était pratiquement nul. Ainsi le coefficient C_{2r} de la fonction $2s_r$, est trouvé égal à zéro pour tout point r . Les résultats énergétiques obtenus au prix de calculs plus ardues se trouvent alors identiques à ceux de la base minimale. Les calculs se compliquent (double intégration - emploi d'un programme de minimisation de fonctions à plusieurs paramètres) pour la deuxième base et nous ne les avons mené à bien que pour une distribu-

r	Z = 2		Z = 3		Z = 4		Z = 5		Z = 6		Z = 7		Z = 8	
	ξ_r	ϵ_r	ξ_r	ϵ_r	ξ_r	ϵ_r	ξ_r	ϵ_r	ξ_r	ϵ_r	ξ_r	ϵ_r	ξ_r	ϵ_r
0.008	1.000	-0.500	-2.000	-2.000	3.001	-4.501	4.002	-8.003	5.003	-12.505	6.004	-18.009	7.006	-24.514
0.038	1.003	-0.501	2.010	-2.007	3.022	-4.523	4.038	-8.053	5.057	-12.600	6.078	-18.168	7.101	-24.757
0.090	1.015	-0.505	2.054	-2.017	3.109	-4.618	4.174	-8.258	5.244	-12.967	6.314	-18.746	7.383	-25.595
0.167	1.049	-0.517	2.163	-2.120	3.301	-4.851	4.435	-8.720	5.552	-13.716	6.650	-19.819	7.728	-27.009
0.271	1.125	-0.544	2.367	-2.289	3.577	-5.266	4.725	-9.422	5.823	-14.700	6.887	-21.057	7.928	-28.468
0.407	1.279	-0.602	2.630	-2.572	3.816	-5.806	4.908	-10.173	5.954	-15.607	6.977	-22.074	7.989	-29.557
0.579	1.528	-0.717	2.840	-2.931	3.942	-6.331	4.979	-10.795	5.992	-16.282	6.997	-22.777	7.999	-30.275
0.796	1.773	-0.898	2.948	-3.281	3.987	-6.753	4.997	-11.246	5.999	-16.745	6.999	-23.244	8.000	-30.744
1.067	1.914	-1.107	2.987	-3.569	3.998	-7.064	4.999	-11.563	6.000	-17.063	7.000	-23.563	8.000	-31.063
1.404	1.974	-1.298	2.998	-3.788	3.999	-7.288	5.000	-11.787	6.000	-17.288	7.000	-23.788	8.000	-31.288
1.822	1.994	-1.453	2.999	-3.951	4.000	-7.451	5.000	-11.951	6.000	-17.451	7.000	-23.951	8.000	-31.451
2.342	1.999	-1.573	2.999	-4.073	4.000	-7.573	5.000	-12.073	6.000	-17.573	7.000	-24.073	8.000	-31.573
2.965	2.000	-1.665	3.000	-4.165	4.000	-7.665	5.000	-12.165	6.000	-17.665	7.000	-24.165	8.000	-31.665
3.777	2.000	-1.735	3.000	-4.235	4.000	-7.735	5.000	-12.235	6.000	-17.735	7.000	-24.235	8.000	-31.735
4.735	2.000	-1.789	3.000	-4.289	4.000	-7.789	5.000	-12.289	6.000	-17.789	7.000	-24.289	8.000	-31.789
5.860	2.000	-1.829	3.000	-4.329	4.000	-7.829	5.000	-12.329	6.000	-17.829	7.000	-24.329	8.000	-31.829
7.107	2.000	-1.859	3.000	-4.359	4.000	-7.859	5.000	-12.359	6.000	-17.859	7.000	-24.359	8.000	-31.859
8.354	2.000	-1.880	3.000	-4.380	4.000	-7.880	5.000	-12.380	6.000	-17.880	7.000	-24.380	8.000	-31.880
9.388	2.000	-1.893	3.000	-4.394	4.000	-7.893	5.000	-12.393	6.000	-17.893	7.000	-24.393	8.000	-31.893
9.950	2.000	-1.899	3.000	-4.399	4.000	-7.899	5.000	-12.399	6.000	-17.899	7.000	-24.399	8.000	-31.899

TABLEAU III : quelques résultats (en u.a.) obtenus pour le paramètre ξ_r de la fonction $1\sigma_r(v)$ et l'énergie monoélectronique ϵ_r à partir d'une distribution de 40 points

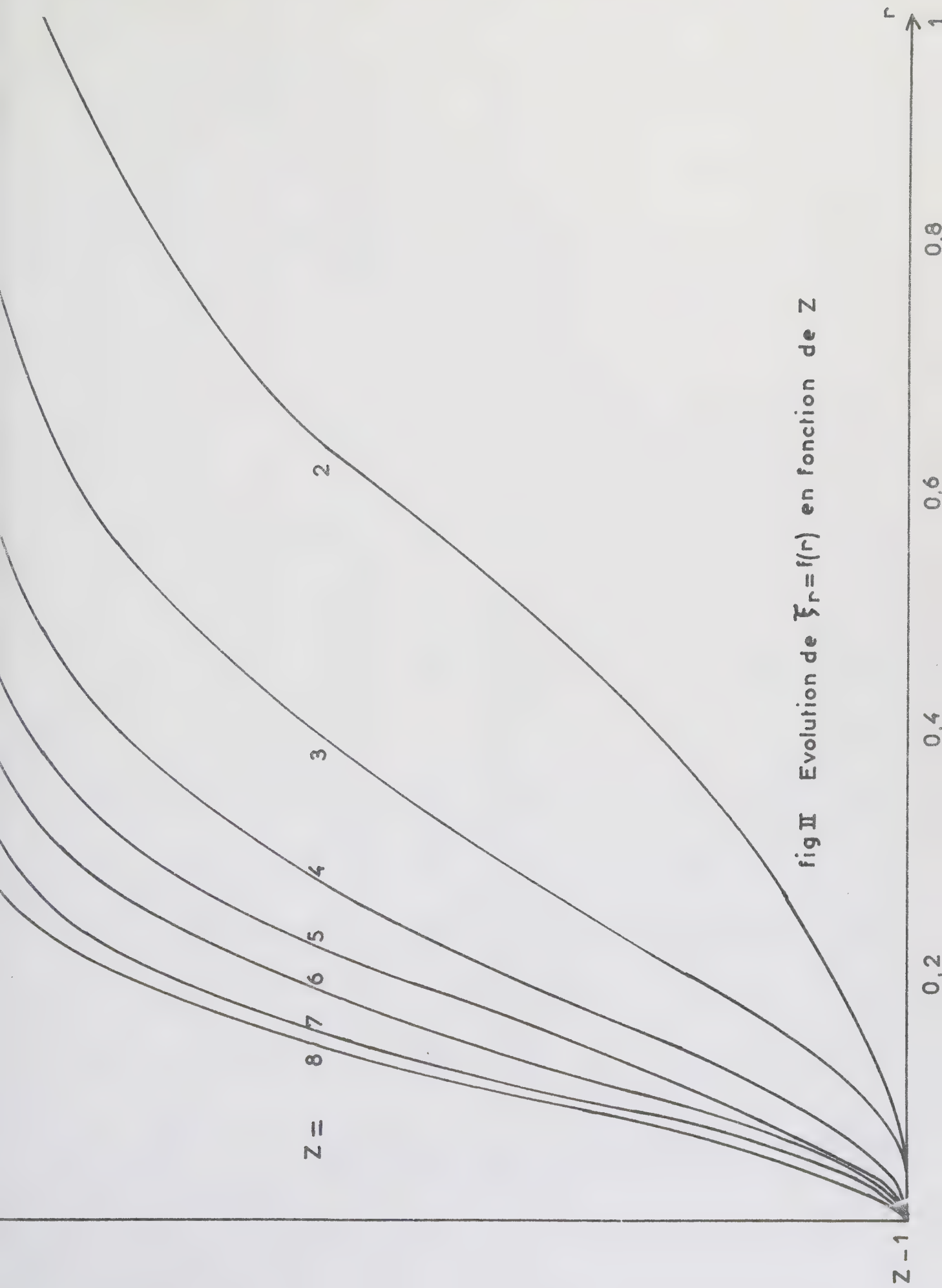


fig II Evolution de $\xi_r = f(r)$ en fonction de Z

Z	Degré du Polynôme	Paramètre de la fonction 1s	Energies calculées	Energies expérimentales	Erreur en ‰
2	10	1.855	- 2.894 42	- 2.903 72	3.20
	18	1.843	- 2.901 13		0.89
	24	1.855	- 2.902 37		0.46
	40	1.852	- 2.903 41		0.11
3	10	2.690	- 7.254 22	- 7.280 49	3.61
	18	2.706	- 7.268 56		1.64
	24	2.712	- 7.271 43		1.24
	40	2.715	- 7.273 84		0.91
4	10	3.675	- 13.610 11	- 13.657 37	3.46
	18	3.692	- 13.636 61		1.52
	24	3.698	- 13.641 85		1.14
	40	3.701	- 13.646 24		0.81
5	10	4.668	- 21.965 15	- 22.035 84	3.21
	18	4.685	- 22.003 64		1.46
	24	4.690	- 22.011 97		1.08
	40	4.696	- 22.018 93		0.77
6	10	5.649	- 32.307 34	- 32.417 03	3.38
	18	5.681	- 32.369 32		1.47
	24	5.694	- 32.381 45		1.10
	40	5.691	- 32.391 57		0.78
7	10	6.634	- 44.630 48	- 44.802 46	3.84
	18	6.677	- 44.733 54		1.54
	24	6.685	- 44.750 18		1.17
	40	6.691	- 44.764 04		0.86
8	10	7.642	- 58.948 03	- 59.193 86	4.15
	18	7.674	- 59.096 62		1.64
	24	7.686	- 59.118 08		1.28
	40	7.689	- 59.136 29		0.97

TABLEAU IV : résultats (en u.a.) selon différents degrés d'intégration
comparaison à l'expérience (base minimale)

tion 10×10 . La forme $2p_{zr}$ joue ici un rôle qui conduit à une nouvelle amélioration de l'énergie finale. Les résultats figurent au tableau V ci-après :

Z	Energies calculées	Energies expérimentales	Erreur en o/oo
2	- 2.903 57	- 2.903 72	0.05
3	- 7.279 15	- 7.280 49	0.18
4	- 13.651 37	- 13.657 37	0.44
5	- 22.027 28	- 22.035 84	0.39
6	- 32.404 37	- 32.417 03	0.39
7	- 44.793 44	- 44.802 46	0.20

vi

TABLEAU V : énergies (en u.a.) calculées sur la base $1s, 1\sigma(1s, 2p_z)$ pour une distribution de points (10×10)

Sans vouloir comparer nos résultats à ceux des méthodes r_{ij} de Hylleraas ^{2,4,25}, Pekeris ³¹, Kinoshita ²⁸ qui visent surtout à retrouver l'énergie expérimentale des systèmes bi-électroniques et même à certains travaux de Sinanoglu ⁸⁷ qui introduit des fonctions type Hylleraas pour la fonction de paire, nous résumons dans le tableau VI quelques valeurs obtenues pour l'Hélium fondamental par certaines méthodes citées au chapitre I. Elles font toutes appel à la méthode de perturbation variationnelle, avec différents hamiltoniens monoélectroniques, suivant diverses techniques de calcul.

Les résultats issus de notre formalisme sont du même ordre de grandeur que ceux de la littérature souvent obtenus au prix de calculs compliqués et sur des bases des plus complexes. On peut remarquer sur ces exemples, que les séries de perturbation sont souvent alternées et qu'à certains ordres, on obtient des valeurs en deçà de celle de l'énergie expérimentale.

Degré de perturbation	Méthodes						Notre méthode	
	a	b	c	d	e	f	Base (1s)	(1s 2p _z)
2	- 2.750 00	- 2.861 17 ^g	- 2.861 17 ^g	- 2.750 00	- 2.861 849	- 2.834 202		
3	- 2.907 66	- 2.909 84	- 2.898 92	- 2.907 461	- 2.909 710	- 2.911 688		
4	- 2.903 32	- 2.902 67	- 2.902 69	- 2.903 296	- 2.902 586	- 2.901 772		
5	- 2.903 66	- 2.903 96	- 2.903 54					
6	- 2.903 70	- 2.903 70	- 2.903 70				- 2.903 41	- 2.903 57

a perturbation variationnelle avec h_{ρ}^Z équation (37) réf. (30) et (190).

b - h_o^{HF} équation (29) fonction de Hartree réf. (74).

c - h_o^{HF} équation (29) fonction de Hartree-Fock réf. (74).

d - h_o^Z équation (37) intégration numérique réf. (105).

e - h_o sans échange équation (35) k = 1/2 intégration numérique réf. (105).

f - h_o sans échange équation (35) k = 1/4 intégration numérique réf. (105).

g réf. (183)

TABLEAU VI : comparaison de l'énergie de l'Hélium obtenu par notre méthode à quelques valeurs de la littérature (u.a.)

IV.- ETUDE DES ETATS EXCITES : ETATS 1P ET 3P DES SYSTEMES BI-ELECTRONIQUES.

Dans le cas des électrons indépendants, la fonction d'espace anti-symétrique associée à une fonction de spin symétrique décrivant un état bi-électronique 3P peut s'écrire

$$\psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} 1s(1) & 2p(1) \\ 1s(2) & 2p(2) \end{vmatrix} \quad (95)$$

Nous pouvons alors, selon l'équation (83), en déduire une fonction de paire corrélée de la forme :

$$\Phi_{^3P}(1,2) = \mathcal{N} \left\{ \begin{vmatrix} 1s(1) & 2\pi_2(1) \\ 1s(2) & 2\pi_1(2) \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} 1\sigma_2(1) & 2p(1) \\ 1\sigma_1(2) & 2p(2) \end{vmatrix} \right\} \quad (96)$$

avec

$$\mathcal{N} = \frac{1}{2\sqrt{1+S}}$$

l'intégrale de recouvrement étant égale à :

$$S = \iint 1s(1) \quad 1\sigma_2(1) \quad 2p(2) \quad 2\pi_1(2) \quad d\vec{r}_1 \quad d\vec{r}_2 \quad (97)$$

Les fonctions locales $1\sigma_\mu(v)$ et $2\pi_\mu(v)$ seront, dans l'option de base minimale respectivement de formes fonctionnelles $1s$ et $2p_z$, telles qu'elles soient solutions des équations

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_v^2 - \frac{Z}{r_v} + \frac{1}{|\vec{r}_v - \vec{r}_\mu|} \right] 1\sigma_{\vec{r}_\mu}(v) = \epsilon_{\vec{r}_\mu}^1 1\sigma_{\vec{r}_\mu}(v) \quad (98)$$

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_v^2 - \frac{Z}{r_v} + \frac{1}{|\vec{r}_v - \vec{r}_\mu|} \right] 2\pi_{\vec{r}_\mu}(v) = \epsilon_{\vec{r}_\mu}^2 2\pi_{\vec{r}_\mu}(v)$$

Les deux meilleurs jeux de fonctions et les énergies ponctuelles correspondantes sont déterminés par la condition (89), la minimisation de l'expression de l'énergie totale donne les valeurs de paramètres ξ_1 et ξ_2 des fonctions $1s$ et $2p$, et la meilleure énergie.

Un développement en matrices densités analogue à celui de l'état fondamental conduit à l'expression suivante pour l'énergie :

$$\begin{aligned}
 E_{3P} = \frac{1}{1+S} \left\{ \frac{1}{2} \left[\langle 1s | h^0 | 1s \rangle + \langle 2p | h^0 | 2p \rangle + \langle \epsilon_{r_2}^1(1) \ 2p(2) \ 2p(2) \rangle \right. \right. \\
 + \langle \epsilon_{r_2}^2(1) \ 1s(2) \ 1s(2) \rangle \Big] \\
 + \langle [\langle 1\sigma_2(1) | h^0(1) | 1s(1) \rangle] \ 2p(2) \ 2\pi_1(2) \rangle \\
 + \langle [\langle 2\pi_2(1) | h^0(1) | 2p(1) \rangle] \ 1s(2) \ 1\sigma_1(2) \rangle \\
 + \left. \langle 1s(1) \ 1\sigma_2(1) | \frac{1}{r_{12}} | 2p(2) \ 2\pi_1(2) \rangle - K \right\}
 \end{aligned} \quad (99)$$

en posant K, équivalent de l'intégrale d'échange classique :

$$\begin{aligned}
 K = \langle 1\sigma_2(1) \ 2\pi_2(1) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(2) \ 2p(2) \rangle + \frac{1}{2} \left[\langle 1s(1) \ 2\pi_2(1) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(2) \ 2\pi_1(2) \rangle \right. \\
 + \left. \langle 2p(1) \ 1\sigma_2(1) | \frac{1}{r_{12}} | 2p(2) \ 1\sigma_1(2) \rangle \right]
 \end{aligned} \quad (100)$$

On obtient, de même, l'expression de la fonction de paire relative à l'état 1P :

$$\begin{aligned}
 \Phi_{1P}(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left\{ \begin{vmatrix} 1s(1) & \overline{1\sigma_2(1)} \\ 2p(2) & \overline{2\pi_1(2)} \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \overline{1s(1)} & 1\sigma_2(1) \\ \overline{2p(2)} & 2\pi_1(2) \end{vmatrix} + \dots \right. \\
 \left. \dots + \begin{vmatrix} 2p(1) & \overline{2\pi_2(1)} \\ 1s(2) & \overline{1\sigma_1(2)} \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \overline{2p(1)} & 2\pi_2(1) \\ \overline{1s(2)} & 1\sigma_1(2) \end{vmatrix} \right\} \quad (101)
 \end{aligned}$$

ainsi que l'énergie où l'on peut vérifier que

$$E_{1P} = E_{3P} + 2 \frac{K}{1+S} \quad (102)$$

Les résultats sont rassemblés dans les tableaux VII et VIII.

Z	Notre méthode	Energies expérimentales réf. (185)	Erreur o/oo	a réf. (191 ^a)	b réf. (5)
2	- 2.13058	- 2.13326	1.26	- 2.13143	- 2.13069
3	- 5.02541	- 5.02814	0.54	- 5.02467	- 5.02323
4	- 9.17320	- 9.17648	0.36	- 9.17131	- 9.16958 ^c
5	- 14.57334	- 14.57709	0.26	- 14.56915	- 14.56725 ^c
6	- 21.22689	- 21.23007	0.15	- 21.21751	- 21.21551 ^c

TABLEAU VII : énergies 2^3P des systèmes bi-électroniques
Comparaison à quelques résultats de la
littérature

Z	Notre méthode		Energies expérimentales réf.(185)	Erreur en o/oo	a réf. [191 ^b -192]	b réf.(5)
	*	+				
2	- 2.11865	- 2.11873	- 2.12393	2.45	- 2.12246	- 2.12390
3	- 4.99013	- 4.99032	- 4.99377	0.70	- 4.99011	- 4.98993
4	- 9.10584	- 9.10651	- 9.11215	0.62	- 9.10618	- 9.10605 ^c
5	- 14.47199	- 14.47208	- 14.48077	0.60	- 14.47174	- 14.47161 ^c
6		- 21.08734	- 21.10208	0.70	- 21.08710	- 21.08696 ^c

TABLEAU VIII : énergies 2^1P des systèmes bi-électroniques
Comparaison à quelques résultats de la
littérature

```
* calculs menés sur une distribution de (10 x 10) points
```

+ - - - - de (18 x 18) points

a calculs par perturbation variationnelle à fonction 1s à 8 paramètres
de Clémenti - fonction np à 8 paramètres des auteurs

b méthode classique d'Eckart avec 2 simples fonctions 1s et 2p : C_{va} valeurs déterminées par notre programme de minimisation réf.(188).

Pour l'Hélium, les résultats sont nettement moins bons que ceux obtenus pour l'état fondamental. Mais, si pour cet atome l'erreur atteint 2,5 ‰, les énergies des autres ions sont très satisfaisantes et même en meilleur accord que celles dérivées des méthodes ¹⁹¹⁻¹⁹² utilisant des bases étendues et des calculs souvent ardu. Signalons enfin, que la méthode d'Eckart⁵ conduit à des résultats du même ordre de précision. Afin de résumer les résultats obtenus par notre fonction corrélée appliquée aux systèmes bi-électroniques, nous comparons dans le tableau IX les valeurs calculées en cm^{-1} , des fréquences de transition de l'état fondamental aux premiers états excités P, aux valeurs expérimentales. Si pour l'Hélium, les résultats médiocres obtenus pour les états excités entraînent une erreur de 6 ‰, dans tous les autres cas, l'accord avec les valeurs mesurées ou prévues par l'expérience est très satisfaisant, l'erreur n'atteignant pas 1 ‰.

Transitions $^1S_0 \rightarrow ^1P$ (cm^{-1})			Transitions $^1S_0 \rightarrow ^3P$ (cm^{-1})		
calculées	mesurées (185)	erreur o/oo	calculées	mesurées (185)	erreur o/oo
172 221	171 129	- 6.4	169 621	169 082	- 3
502 301	501 816	- 1	494 600	494 273	- 0.7
997 421	997 466	0.04	982 734	983 363	0.6
1 658 092	1 658 020	- 0.04	1 635 869	1 636 912	0.6
2 483 687	2 483 240	- 0.2	2 453 061	2 455 229	0.9

TABLEAU IX

V. -- CONCLUSION.

Une analyse rapide des tableaux de résultats entraîne les remarques suivantes :

- l'état fondamental 1S_0 des systèmes à deux électrons est convenablement étudié à l'aide d'une base minimale, une distribution de 10 points, une forme fonctionnelle de symétrie sphérique conduit déjà, au prix de calculs très simples, à une énergie de $- 2.894\ 42$ (temps de calcul IBM 360 ~ 6 sec.) ;

- sans parler de la possibilité d'extension du nombre de points d'intégration, la comparaison des tableaux IV et V montre qu'il est toujours possible d'affiner les résultats en travaillant sur base étendue ; mais il faut alors s'attendre à des calculs plus compliqués au niveau des intégrations, de la minimisation et à des temps de calcul pouvant plus que doubler ;

- si les résultats obtenus pour les états 1P et 3P peuvent paraître décevants du moins dans le cas de l'Hélium (surtout si on les compare à celui obtenu directement par Eckart ⁵), ils demeurent cependant en compétition avec ceux dérivés d'autres méthodes.

Nous sommes donc conduits à admettre que la forme proposée pour la fonction de paire corrélée est moins bien adaptée à l'étude de la corrélation pour des paires électroniques dont les électrons sont sur des couches différentes que pour des électrons de spins appariés décrits par une même orbitale d'espace. Afin d'atteindre les objectifs proposés en tête de ce chapitre, il reste encore à montrer que la fonction de paire proposée, introduite dans l'expression d'une fonction $N_{>2}$ -électronique, peut encore bien rendre compte des effets de corrélation.

- CHAPITRE QUATRIEME -

La méthode d'étude de la corrélation électronique que nous proposons, principalement illustrée par l'équation (81) peut se résumer comme suit :

- elle concentre les effets de corrélation au niveau des paires d'électrons de fonctions de spin différentes appartenant aux mêmes orbitales spatiales. Ces deux électrons sont alors décrits par une fonction de paire construite sur une base de fonctions explicitement corrélées $|j_\mu(v)\rangle$ et de fonctions non locales $|i(u)\rangle$;

- les fonctions $|j_\mu(v)\rangle$ sont solutions d'une équation aux valeurs propres (82) tenant compte de la position d'un électron de la paire vis à vis du deuxième dans le potentiel moyen des (N-2) autres électrons qui s'exprime à l'aide des fonctions $|i\rangle$. Le procédé de minimisation employé, tant au niveau des $|j_\mu(v)\rangle$ que des fonctions $|i\rangle$ participant à la description de la paire considérée, corrèle implicitement les deux formes fonctionnelles ;

- de plus, lorsqu'il s'agit de fonctions intervenant dans l'expression du potentiel moyen créé par les électrons appariés ou célibataires, extérieurs à une paire donnée, la minimisation de l'énergie totale rend aussi compte des effets de corrélation interpaire ou électron célibataire-paire.

En fait, dans un tel procédé, il est impossible de distinguer formellement les deux effets de corrélation intra et inter-paires, l'énergie électronique totale est obtenue par autocohérence des paramètres variationnels des fonctions locales explicitement corrélées et de ceux des fonctions intégrées implicitement corrélées tant au niveau des paires individuelles que des effets extérieurs ; ce qui nous conduit à proposer pour notre méthode le nom de "méthode du champ autocorrélé".

L'étude préalable de la paire électronique isolée conduit à des résultats satisfaisants, reste à appliquer la méthode à des systèmes plus riches en électrons afin de mettre en évidence l'effet du potentiel moyen de la forme complète de l'équation (81). Nous avons alors le choix entre les systèmes à 3 ou 4 électrons, c'est-à-dire l'étude d'une paire électronique et d'un électron ou celle de deux paires électroniques et de leur influence mutuelle. L'emploi d'un formalisme de fonctions biparticulaires rencontre souvent de nombreuses difficultés dans son application aux systèmes à nombre impair d'électrons, c'est pourquoi il nous est apparu préférable d'étudier les systèmes triélectroniques afin de montrer que la méthode proposée ne se limite pas à l'étude exclusive des problèmes de corrélation au niveau des paires électroniques. Toujours dans l'hypothèse où les principaux effets de corrélation se manifestent au niveau des électrons correspondant à des orbitales d'espace bi-occupées, il est clair que l'étude des systèmes à trois électrons dans leur état fondamental va se faire à partir de celle de la fonction de paire $1s^2$ compte tenu du potentiel créé par le troisième électron.

I.-- APPLICATION AUX SYSTEMES TRI-ELECTRONIQUES - ETATS FONDAMENTAUX

$$1s^2 2s^1 - 2 \ ^2S_{1/2}.$$

Nous nous proposons d'étudier l'atome de Li et les ions isoélectroniques dans leur état fondamental à partir des hypothèses suivantes :

- comme nous l'avons supposé jusqu'ici, les effets de corrélation se situent principalement au niveau de la paire $1s^2$ et nous comptons en rendre compte au moyen d'une fonction de paire $\Phi_{1s^2}(1,2)$ de la forme (83) ;

- les résultats précédemment obtenus nous incitant à travailler en première approximation sur base minimale, l'électron externe décrit par une fonction de type 2s influencera en moyenne les électrons de la paire $1s^2$. Le pro-

cessus pourra être rendu interdépendant par minimisation de l'énergie électro-
nique totale.

Ainsi la fonction tri-électronique pourra s'écrire :

$$\psi(1,2,3) = N A \Phi_{1s}^2(1,2) 2s(3) \quad (103)$$

avec

$$\Phi_{1s}^2(1,2) = \frac{1}{2\sqrt{1+S}} \left\{ \begin{vmatrix} 1s(1) & \overline{1\sigma_2(1)} \\ 1s(2) & \overline{1\sigma_1(2)} \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \overline{1s(1)} & 1\sigma_2(1) \\ \overline{1s(2)} & 1\sigma_1(2) \end{vmatrix} \right\} \quad (104)$$

la fonction $1\sigma_\mu(v)$ étant alors solution de l'équation :

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_v^2 - \frac{Z}{r_v} + \frac{1}{|\vec{r}_v - \vec{r}_\mu|} + \left\langle \frac{1}{r_{v\mu}} \right| 2s(\omega) 2s(\omega) \right] 1\sigma_\mu(v) = \epsilon_\mu(v) 1\sigma_\mu(v) \quad (105)$$

A- Expression des matrices densité

La matrice densité d'ordre 1 s'exprime très simplement d'après

(79)

$$\rho_1(x_1; x'_1) = 2s(1) 2s(1') + \rho_1 \Phi_{1s}^2(1; 1') \quad (106)$$

l'écriture se complique légèrement pour la matrice d'ordre 2, nous obtenons :

$$\begin{aligned} \rho_2(x_1, x_2; x'_1, x'_2) &= \rho_2 \Phi_{1s}^2(1, 2; 1', 2') + \rho_1 \Phi_{1s}^2(1; 1') 2s(2) 2s(2') \\ &+ \rho_1 \Phi_{1s}^2(2; 2') 2s(1) 2s(1') - 2s(1) 2s(2') \rho_1 \Phi_{1s}^2(2; 1') - \dots \\ &\dots - 2s(2) 2s(1') \rho_1 \Phi_{1s}^2(1; 2') \end{aligned} \quad (107)$$

avec

$$\rho_1^{\Phi} 1s^2(1;1') = \frac{1}{2(1+S)} \left\{ \begin{aligned} &<1s(1)1s(1')\overline{1\sigma_1(3)}\overline{1\sigma_1(3)}>_3 + <1s(1)1\sigma_3(1')\overline{1\sigma_1(3)}\overline{1s(3)}>_3 \\ &+ <\overline{1s(1)}\overline{1s(1')}1\sigma_1(3)1\sigma_1(3)>_3 + <\overline{1s(1)}\overline{1\sigma_3(1')}1\sigma_1(3)1s(3)>_3 \\ &+ <1\sigma_3(1)1s(1')\overline{1s(3)}\overline{1\sigma_1(3)}>_3 + <1\sigma_3(1)1\sigma_3(1')\overline{1s(3)}\overline{1s(3)}>_3 \\ &+ <\overline{1\sigma_3(1)}\overline{1s(1')}1s(3)1\sigma_1(3)>_3 + <\overline{1\sigma_3(1)}\overline{1\sigma_3(1')}1s(3)1s(3)>_3 \end{aligned} \right\} \quad (108)$$

l'indice inférieur 3 supposant l'intégration effectuée sur cette variable, l'introduction de cet indice 3 exprimant que l'action de l'opérateur P_{12} de l'équation (80) ne peut opérer que sur les variables 1 et 2 non intégrées - ce qui conduit à :

$$\rho_1^{\Phi} 1s^2(2;1') = \frac{1}{2(1+S)} \left\{ \begin{aligned} &<1s(2)1s(1')\overline{1\sigma_1(3)}\overline{1\sigma_1(3)}>_3 + <1s(2)1\sigma_3(1')\overline{1\sigma_1(3)}\overline{1s(3)}>_3 \\ &+ <\overline{1s(2)}\overline{1s(1')}1\sigma_1(3)1\sigma_1(3)>_3 + <\overline{1s(2)}\overline{1\sigma_3(1')}1\sigma_1(3)1s(3)>_3 \\ &+ <1\sigma_3(2)1s(1')\overline{1s(3)}\overline{1\sigma_1(3)}>_3 + <1\sigma_3(2)1\sigma_3(1')\overline{1s(3)}\overline{1s(3)}>_3 \\ &+ <\overline{1\sigma_3(2)}\overline{1s(1')}1s(3)1\sigma_1(3)>_3 + <\overline{1\sigma_3(2)}\overline{1\sigma_3(1')}1s(3)1s(3)>_3 \end{aligned} \right\} \quad (109)$$

et une expression similaire pour $\rho_1^{\Phi} 1s^2(1;2')$ en permutant 1 et 2 et 1' et 2'.

La matrice densité ρ_2 n'entrant que sous forme diagonale dans l'expression (48) de l'énergie s'écrira donc à l'aide de :

$$\rho_1^{\Phi} 1s^2(1;1) = \frac{1}{2(1+S)} \left\{ \begin{aligned} &1s(1)1s(1) + \overline{1s(1)}\overline{1s(1)} \\ &+ 2 \left[<1s(1)1\sigma_3(1)\overline{1\sigma_1(3)}\overline{1s(3)}>_3 + <\overline{1s(1)}\overline{1\sigma_3(1)}1\sigma_1(3)1s(3)>_3 \right] \\ &+ <1\sigma_3(1)1\sigma_3(1)\overline{1s(3)}\overline{1s(3)}>_3 + <\overline{1\sigma_3(1)}\overline{1\sigma_3(1)}1s(3)1s(3)>_3 \end{aligned} \right\} \quad (110)$$

$$\rho_1^{\Phi 1s^2}(2;1) = \frac{1}{2(1+S)} \left\{ \begin{aligned} &1s(2)1s(1) + \overline{1s(2)}\overline{1s(1)} \\ &+ \langle 1s(2)1\sigma_3(1)\overline{1\sigma_1(3)}\overline{1s(3)} \rangle_3 + \langle \overline{1s(2)}\overline{1\sigma_3(1)}1\sigma_1(3)1s(3) \rangle_3 \\ &+ \langle 1s(1)1\sigma_3(2)\overline{1s(3)}\overline{1\sigma_1(3)} \rangle_3 + \langle \overline{1s(1)}\overline{1\sigma_3(2)}1s(3)1\sigma_1(3) \rangle_3 \\ &+ \langle 1\sigma_3(1)1\sigma_3(2)\overline{1s(3)}\overline{1s(3)} \rangle_3 + \langle \overline{1\sigma_3(1)}\overline{1\sigma_3(2)}1s(3)1s(3) \rangle_3 \end{aligned} \right\} \quad (111)$$

et une expression analogue pour $\rho_1^{\Phi 1s^2}(1;2)$ en permutant 1 et 2 sans oublier l'expression (91) de $\rho_2^{\Phi 1s^2}$.

B- Expression de l'énergie

A partir de l'équation désormais classique :

$$E = \int_{x'_1=x_1} h^0(1) \rho_1(x_1; x'_1) dx_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_2(x_1; x_2) dx_1 dx_2 \quad (112)$$

Les expressions (79) et (80) de ρ_1 et ρ_2 conduisent à

$$\begin{aligned} E = & \int_{x'_1=x_1} h^0(1) \rho_1^{\Phi 1s^2}(x_1; x'_1) dx_1 + \langle 2s | h^0 | 2s \rangle \\ & + \frac{1}{2} \left\{ \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_2^{\Phi 1s^2}(x_1; x_2) dx_1 dx_2 + \iint \frac{1}{r_{12}} \left[\rho_1^{\Phi 1s^2}(1;1) 2s(2)2s(2) \right. \right. \\ & + \rho_1^{\Phi 1s^2}(2;2) 2s(1)2s(1) - \rho_1^{\Phi 1s^2}(1;2) 2s(2)2s(1) - \dots \\ & \left. \left. \rho_1^{\Phi 1s^2}(2;1) 2s(1)2s(2) \right] dx_1 dx_2 \right\} \quad (113) \end{aligned}$$

soit, en définissant l'énergie de la paire $1s^2$:

$$E_{1s^2} = \int_{x'_1=x_1} h^0(1) \rho_1^{\Phi 1s^2}(x_1; x'_1) dx_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{1}{r_{12}} \rho_2^{\Phi 1s^2}(x_1; x_2) dx_1 dx_2 \quad (114)$$

expression qui se calcule selon l'expression (92) du chapitre précédent

$$\begin{aligned}
 E = E_{1s}^2 + \langle 2s | h^0 | 2s \rangle \\
 + \frac{1}{1+S} \left\{ \begin{aligned}
 & \langle 1s(1) 1s(1) | \frac{1}{r_{12}} | 2s(2) 2s(2) \rangle \\
 & + 2 \langle 1s(1) 1\sigma_3(1) | \frac{1}{r_{12}} | 2s(2) 2s(2) 1s(3) 1\sigma_1(3) \rangle \\
 & + \langle 1\sigma_3(1) 1\sigma_3(1) | \frac{1}{r_{12}} | 2s(2) 2s(2) 1s(3) 1s(3) \rangle \\
 & - \frac{1}{2} \left[\langle 1s(1) 2s(1) | \frac{1}{r_{12}} | 2s(2) 1s(2) \rangle \right. \\
 & + \langle 1\sigma_3(1) 2s(1) | \frac{1}{r_{12}} | 1\sigma_3(2) 2s(2) 1s(3) 1s(3) \rangle \\
 & + \langle 1\sigma_3(1) 2s(1) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(2) 2s(2) 1s(3) 1\sigma_1(3) \rangle \\
 & \left. + \langle 1\sigma_3(1) 2s(1) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(2) 2s(2) 1s(3) 1\sigma_2(3) \rangle \right] \Big\} \quad (115)
 \end{aligned}
 \right.
 \end{aligned}$$

les intégrations sur les variables de spin ayant été effectuées.

Nous pouvons alors définir sous une forme corrélée les intégrales correspondant aux intégrales bi-électroniques classiques de Coulomb et d'échange :

$$\begin{aligned}
 J_{1s2s}^{corr} = \frac{1}{2(1+S)} \left\{ \begin{aligned}
 & \langle 1s(1) 1s(1) | \frac{1}{r_{12}} | 2s(2) 2s(2) \rangle \\
 & + 2 \langle 1s(1) 1\sigma_3(1) | \frac{1}{r_{12}} | 2s(2) 2s(2) 1s(3) 1s(3) \rangle \\
 & + \langle 1\sigma_3(1) 1\sigma_3(1) | \frac{1}{r_{12}} | 2s(2) 2s(2) 1s(3) 1s(3) \rangle \Big\} \quad (116)
 \end{aligned}
 \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 K_{1s2s}^{corr} = \frac{1}{2(1+S)} \left\{ \begin{aligned}
 & \langle 1s(1) 2s(1) | \frac{1}{r_{12}} | 2s(2) 1s(2) \rangle + \dots \\
 & \dots + \langle 1\sigma_3(1) 2s(1) | \frac{1}{r_{12}} | 1\sigma_3(2) 2s(2) 1s(3) 1s(3) \rangle \\
 & + \langle 1\sigma_3(1) 2s(1) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(2) 2s(2) 1s(3) 1\sigma_1(3) \rangle \\
 & + \langle 1\sigma_3(1) 2s(1) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(2) 2s(2) 1s(3) 1\sigma_2(3) \rangle \Big\} \quad (117)
 \end{aligned}
 \right.
 \end{aligned}$$

pour obtenir une nouvelle expression de l'énergie électronique totale :

$$E = E_{1s}^2 + \langle 2s | h^0 | 2s \rangle + 2 J_{1s2s}^{\text{corr}} = K_{1s2s}^{\text{corr}} \quad (118)$$

C- Choix des fonctions de base - Détermination des paramètres

Dans le cas de la base minimale, la fonction de paire Φ_{1s}^2 est construite à partir d'une fonction $1s$ et d'une fonction $1\sigma_\mu(v)$ de forme $1s$ elle aussi.

La condition (78) d'orthogonalité forte impose que l'on prenne la fonction décrivant l'électron externe sous la forme :

$$2s_\perp = \frac{1}{(1-a^2)^{1/2}} (-a 1s + 2s) \quad (119)$$

$$\text{avec } a = \langle 1s | 2s \rangle$$

la fonction locale s'exprime alors selon :

$$1\sigma_\mu = \frac{1}{(1-b^2)^{1/2}} (-b 2s_\perp + 1s_\mu)$$

$$\text{avec } b = \langle 1s_\mu | 2s_\perp \rangle \quad (120)$$

$$= \frac{1}{(1-a^2)^{1/2}} (-a \langle 1s_\mu | 1s \rangle + \langle 1s_\mu | 2s \rangle)$$

sur la base

$$1s = \left[\frac{\xi_1^3}{\pi} \right]^{1/2} \exp(-\xi_1 r)$$

$$1s_\mu = \left[\frac{\xi_\mu^3}{\pi} \right]^{1/2} \exp(-\xi_\mu r) \quad (121)$$

$$2s = \left[\frac{\xi_2^5}{3\pi} \right]^{1/2} r \exp(-\xi_2 r)$$

La fonction $1\sigma_\mu(v)$ doit être solution d'une équation de la forme (105) où il est maintenant tenu compte du potentiel moyen du troisième électron décrit par la fonction $2s_\perp$:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} + \left\langle \frac{1}{r_{13}} \left| 2s_\perp(3) \right| 2s_\perp(3) \right\rangle_3 \right] 1\sigma_2(1) = \epsilon_2 1\sigma_2(1) \quad (122)$$

soit

$$\epsilon_2(1) = \langle 1\sigma_2(1) | h^0(1) + \frac{1}{|\vec{r}_2 - \vec{r}_1|} | 1\sigma_2(1) \rangle_1 + \langle 1\sigma_2(1) | 1\sigma_2(1) \left| \frac{1}{r_{13}} \right| 2s_\perp(3) \dots \dots 2s_\perp(3) \rangle_{13} \quad (123)$$

où les indices inférieurs indiquent que l'on a effectué les intégrations sur les variables 1 et 3.

Les paramètres ξ_1 et ξ_2 étant initialement fixes, l'optimisation de ϵ_2 selon

$$\frac{\partial \epsilon_\mu}{\partial \xi_\mu} = 0 \quad (124)$$

permet d'obtenir, comme dans le cas de la paire indépendante le meilleur jeu d'énergie monoélectronique ϵ_μ et la fonction $1\sigma_\mu$ par rapport à la position de l'autre électron de la paire et du potentiel moyen créé par le troisième. La minimisation de l'expression générale de l'énergie (115) par rapport aux paramètres ξ_1 et ξ_2 des fonctions $1s$ et $2s$, compte tenu de l'expression (123) qui détermine les ξ_μ et ϵ_μ , conduit à la valeur optimale de l'énergie totale ainsi qu'à la fonction Φ .

II .- ETUDE DU PREMIER ETAT EXCITE $1s^2 2p^1 2^2P$.

La conduite des calculs est pratiquement identique ; la forme de la fonction $2p$ modère même les exigences de l'orthogonalité forte. Toujours dans le cas de la base minimale les fonctions de base sont alors :

$$1s, 1s_\mu \equiv 1s_\mu \quad \text{et} \quad 2p = \left[\frac{\xi_2^5}{\pi} \right]^{1/2} r \cos \theta \exp(-\xi_2 r)$$

La fonction locale $1\sigma_2(1)$ devra être fonction propre de

$$F_{\vec{r}_2} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{Z}{r_1} + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} + \left\langle \frac{1}{r_{13}} \middle| 2p(3) \ 2p(3) \right\rangle_3 \quad (125)$$

qui donne

$$e_2(1) = \langle 1\sigma_2(1) | h^0(1) + \frac{1}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} | 1\sigma_2(1) \rangle_1 + \langle 1\sigma_2(1) \ 1\sigma_2(1) | \frac{1}{r_{13}} | 2p(3) \ 2p(3) \rangle_{13} \quad (126)$$

La fonction et l'énergie de paire conservant les mêmes expressions générales (86) et (92) de définition, l'énergie totale s'écrit alors :

$$E_{2P} = E_{1s}^2 + \langle 2p | h^0 | 2p \rangle + 2 J_{1s2p}^{\text{corr}} - K_{1s2p}^{\text{corr}} \quad (127)$$

avec

$$J_{1s2p}^{\text{corr}} = \frac{1}{2(1+S)} \left\{ \begin{aligned} &\langle 1s(1) \ 1s(1) | \frac{1}{r_{12}} | 2p(2) \ 2p(2) \rangle \\ &+ 2 \langle 1s(1) \ 1\sigma_3(1) | \frac{1}{r_{12}} | 2p(2) \ 2p(2) \ 1s(3) \ 1\sigma_1(3) \rangle \\ &+ \langle 1\sigma_3(1) \ 1\sigma_3(1) | \frac{1}{r_{12}} | 2p(2) \ 2p(2) \ 1s(3) \ 1s(3) \rangle \end{aligned} \right\} \quad (128)$$

$$K_{1s2p}^{\text{corr}} = \frac{1}{2(1+S)} \left\{ \begin{aligned} &\langle 1s(1) \ 2p(1) | \frac{1}{r_{12}} | 2p(2) \ 1s(2) \rangle \\ &+ \langle 1\sigma_3(1) \ 2p(1) | \frac{1}{r_{12}} | 1\sigma_3(2) \ 2p(2) \ 1s(3) \ 1s(3) \rangle \\ &+ \langle 1\sigma_3(1) \ 2p(1) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(2) \ 2p(2) \ 1s(3) \ 1\sigma_1(3) \rangle \\ &+ \langle 1\sigma_3(1) \ 2p(1) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(2) \ 2p(2) \ 1s(3) \ 1\sigma_2(3) \rangle \end{aligned} \right\} \quad (129)$$

III.- RESULTATS.

Les calculs ont été effectués selon la même méthode que celle appliquée à la détermination de la fonction de paire des systèmes bi-électroniques, avec différents degrés de polynôme de Legendre, différents points milieux de distribution, afin de vérifier préalablement la précision des résultats obtenus. Ces études préliminaires ont amené les mêmes conclusions quant à la relative stabilité du résultat final vis à vis d'une variation du point milieu, et la convergence asymptotique en fonction du degré du polynôme d'intégration. Il est évident que les calculs se compliquent, certaines expressions telles que $\langle 1\sigma_3(1) 2s(1) | \frac{1}{r_{12}} | 1s(2) 2s(2) 1s(3) 1\sigma_2(3) \rangle$ par exemple, font appel à des intégrations portant sur trois variables électroniques corrélées - raison supplémentaire pour effectuer les calculs, dans la mesure du possible, sur la base minimale qui possède dans le cas présent l'avantage de la symétrie sphérique. Une extension de la base reste toujours formellement possible et doit conduire, comme nous l'avons montré dans le cas de deux électrons, à des résultats encore plus précis mais au prix de calculs plus compliqués. La détermination simultanée de ξ_1 et ξ_2 relativement aux fonctions 1s et 2s nécessite à nouveau l'emploi d'un programme de recherche numérique de minimum de fonction à plusieurs variables. La condition d'orthogonalité forte ne simplifie bien sûr pas les choses ; ainsi les expressions (103) à (118) doivent se comprendre en remplaçant 1s et $1\sigma_\mu$ par leur développement (119) et (120) qui tiennent compte de cette exigence.

Les résultats relatifs tant à l'état fondamental qu'au premier état excité sont regroupés dans les tableaux qui suivent. Le tableau X compare les résultats obtenus pour le Li par notre méthode pour différentes étapes des calculs à quelques uns des résultats de la littérature compte tenu, pour la plupart, des effets de corrélation.

Energie Expérimentale	Ce calcul (a)	Erreur o/oo	HF h_0^Z Réf. (183) (195)	h_0^Z (b)			Interaction de Configurations Réf.(194)
				Réf. (105) (139)	Réf.(76)	Réf.(75)	
-7.47807	-7.445 30	4.4	-7.432 73	-7.056 6	-7.464 81	-7.464 7	-7.477 1
	-7.446 24	4.2					
	-7.465 67	1.6					
	-7.466 40	1.6					

TABLEAU X : énergie (en u.a.) de l'état fondamental du Li

a) Résultats successivement selon

- paramètres orbitaux de Slater intégration en 10 points
- - - optimisés - -
- - - de Slater - 40 points
- - - optimisés - -

b) Méthode de perturbation variationnelle avec h_0^Z - Résultats successifs d'une perturbation au 1er, 2 et 3ème ordre

Les résultats sont, vis à vis de l'expérience, en très nette amélioration par rapport aux calculs classiques autocohérents Hartree-Fock même à partir d'un calcul sur 10 points avec paramètres initiaux de Slater non optimisés. L'énergie issue d'une détermination en 40 points est du même ordre de précision que celle dérivée du deuxième ordre de perturbation variationnelle obtenue par divers auteurs. Il faut, à l'aide de nombreux développements, atteindre le troisième degré de perturbation pour obtenir un meilleur résultat ; l'interaction de 45 configurations de Weiss obtient une meilleure énergie mais à quel prix !

Z	Energie Expérimentale Réf.(185)	Ce Calcu.	Erreur o/oo	h_o^{HF} Réf.(183)	h_o^Z		Interaction de Configurations Réf.(194)
					Réf.(76) (a)	Réf.(139) (b)	
4	-14.324 79	-14.301 19	1.6	-14.277 39	-14.317 03	-14.322 89	-14.323 50
5	-23.424 71	-23.389 33	1.5	-23.375 99	-23.419 22	-23.423 93	-23.423 12
6	-34.775 73	-34.726 78	1.4	-34.726 06	-34.771 14	-34.775 36	-34.773 84

TABLEAU XI : énergies (en u.a.) de quelques ions
tri-électroniques

a) deuxième ordre de perturbation

b) troisième ordre de perturbation

Si pour $Z = 4,5$, nos résultats sont encore nettement plus proches de l'expérience que ne le sont les énergies Hartree-Fock, à partir de $Z = 6$ ils tendent, par valeurs supérieures, vers ces dernières. Les résultats des autres méthodes corrélées sont alors plus satisfaisants, l'énergie au troisième ordre de perturbation étant parfois même inférieure à celle de la méthode d'interaction de configurations.

Z	Energie Expérimentale Réf.(185)	Notre Méthode		Erreur o/oo	h_o^{HF} Réf.(183)	h_o^Z Réf.(140)	Interaction de Configurations Réf.(194)
		(a)	(b)				
3	- 7.410 16	- 7.395 38	- 7.399 51	1.4	- 7.365 07	- 7.371 59	- 7.408 38
4	-14.179 32	-14.159 78	-14.162 97	1.1	-14.130 85	-14.153 07	-14.174 66
5	-23.204 42	-23.180 31	-23.181 87	1.0	-23.153 70	-23.184 54	-23.199 36
6	-34.481 93	-34.453 73		0.8	-34.429 86	-34.466 05	-34.475 97

TABLEAU XII : énergies (en u.a.) du premier état excité 2^2P
de quelques systèmes tri-électroniques

a) distribution de 40 points - paramètres orbitaux de Slater

b) - - - - - optimisés

c) perturbation variationnelle au second ordre

Les énergies calculées par notre méthode sont à nouveau **nettement** meilleures que celles de Roothaan, Sachs et Weiss¹⁸³, elles sont même inférieures aux énergies calculées par perturbation variationnelle au second ordre¹⁴⁰, l'interaction de configurations¹⁹⁴ restant plus près de l'expérience.

La comparaison des résultats des deux derniers tableaux amène la remarque suivante : notre calcul paraît en défaut, vis à vis de l'introduction des effets de corrélation, pour les états fondamentaux étudiés sur base minimale 1s,2s, lorsque la charge du noyau devient importante. Ainsi à partir de $Z = 6$ nous n'améliorons que la quatrième décimale de l'énergie Hartree-Fock qui est elle-même assez éloignée de la vérité expérimentale. Cette erreur apparaît beaucoup moindre lors de l'étude de l'état excité 2^2P toujours sur base minimale 1s, 2p. En effet, les résultats sont alors en accord avec ceux des autres méthodes d'étude de la corrélation électronique. Outre le problème de la base

on est alors amené à penser que dans le cas des grands Z où la corrélation électron externe - électron interne risque d'être importante, l'hypothèse de ne concentrer explicitement les effets de corrélation qu'au niveau de la paire $1s^2$, se trouve en défaut : ce qui apparaît moins dans le cas d'électron externe décrit par une fonction d'un autre type de symétrie. Une des voies possibles d'amélioration serait alors de mener l'étude, toujours sur base minimale, des fonctions de paires corrélées $1s^2$, $1s\ 2s$ et $1s\ 2p$ dans le cadre d'une méthode d'interaction de configurations.

A partir des résultats précédents, il est encore possible de déterminer la fréquence de la première transition des systèmes tri-électroniques. Les valeurs calculées comparées aux résultats expérimentaux figurent au tableau XIII.

Z	Transition $2\ ^2S \rightarrow 2\ ^2P\ \text{cm}^{-1}$		
	Expérimentale	Calculée	Erreur o/o
3	14 904	14 680	1.5
4	31 933	30 334	5
5	48 381	45 531	6
6	64 480	59 926	7

TABLEAU XIII : fréquence (cm^{-1}) de la transition $1s^2 2s^1 - 2S \rightarrow 1s^2 2p^1 - 2P$ des systèmes à 3 électrons

Enfin, les résultats partiels sont souvent intéressants pour des études comparatives d'effets de corrélation selon l'environnement électronique, la transférabilité éventuelle de certains termes, l'évolution des valeurs d'intégrales fondamentales Nous donnons, entre autres, dans le tableau XIV les énergies de paire pour les états fondamentaux bi-électroniques et les états 2S et 2P tri-électroniques, ainsi que les valeurs de quelques intégrales.

Z	Configuration	E_{1s^2}	corr J_{1s2s}	corr K_{1s2s}	corr J_{1s2p}	corr K_{1s2p}
3	$1s^2$	- 7.273 84				
	$1s^2 2s^1$	- 7.270 49	.306 076	.011 075		
	$1s^2 2p^1$	- 7.273 95			.323 504	.004 686
4	$1s^2$	-13.646 24				
	$1s^2 2s^1$	-13.639 98	.540 546	.034 802		
	$1s^2 2p^1$	-13.646 31			.528 063	.011 839
5	$1s^2$	-22.018 93				
	$1s^2 2s^1$	-22.011 84	.747 524	.055 703		
	$1s^2 2p^1$	-22.018 86			.782 195	.025 363
6	$1s^2$	-32.391 57				
	$1s^2 2s^1$	-32.381 62	.971 268	.083 438		
	$1s^2 2p^1$	-32.391 78			1.060 332	.043 863

TABLEAU XIV : valeurs comparatives (en u.a.) des énergies de paire, des intégrales de Coulomb et d'échange

Un premier examen de ce tableau montre le peu de variation de l'énergie de paire E_{1s^2} dans les configurations $1s^2$ et $1s^2 2p^1$ pour différents Z, alors que cette même énergie est légèrement différente pour la configuration $1s^2 2s^1$. Ainsi semble se confirmer une plus grande corrélation électron extérieur-paire dans l'état $1s^2 2s^1$ - 2S que pour l'état $1s^2 2p^1$ - 2P .

Nous terminerons par une indication sur les temps de calcul (ordinateur IBM série 360). Dans le cas bi-électronique, un calcul complet en 40 points, sur base minimale, se fait en moins de 6 secondes et il faut environ 17 secondes pour obtenir le résultat sur base 1s-2p en 10×10 points (tableau V). Pour un problème à 3 électrons l'étude de l'état fondamental, avec optimisation des paramètres des fonctions non locales 1s et 2s de la base minimale, nécessite moins de 20 secondes. Ce temps augmente si l'on emploie un polynôme de degré 40 : une seule itération sur ces mêmes paramètres se fait en à peu près 1 min. 50 sec. et il faut envisager entre 10 et 15 mn - selon les valeurs initiales des paramètres - pour obtenir le résultat optimisé. En fait, un choix raisonnable des paramètres de départ, ceux proposés par Slater par exemple, permet d'obtenir un résultat satisfaisant dès la première itération, l'optimisation complète n'améliorant que la troisième décimale pour un temps de calcul dix fois supérieur. Ainsi on obtient pour l'énergie de l'état fondamental du Li des valeurs de -7.465 67 u.a. ou -7.466 40 u.a. selon les cas (tableau X).

- CONCLUSION -

A partir d'une analyse des densités de probabilité pour les fonctions à électrons indépendants, nous donnons un premier essai d'interprétation de la corrélation électronique en exprimant la densité biparticulaire sous forme corrélée. Les identités (67) - (70), issues des principes d'antisymétrie et d'indiscernabilité des électrons permettent la résolution de l'équation (72) proposée dès 1928 par Slater. Les moyens de calcul de l'époque ne permettaient pas d'en obtenir une solution satisfaisante. L'emploi de techniques numériques d'intégration et de dérivation nous conduit à des énergies biélectroniques fondamentales en nette amélioration vis à vis de celles issues du calcul autocohérent classique. Cependant, cette méthode fait appel à des intégrations portant sur des fonctions dont les domaines de variation sont très différents et elle se trouve largement tributaire de la distribution de points choisie. Il faut alors s'entourer de nombreuses précautions de précision avant d'annoncer un résultat. Aussi, l'étude sur bases plus élaborées de systèmes à plus grand nombre d'électrons n'est guère envisageable selon cette voie.

Nous proposons alors une seconde interprétation du problème biélectronique en exprimant la fonction de paire sur la base de fonctions locales - solutions de la même équation (72) - et de fonctions non locales destinées à rendre compte des effets extérieurs à la paire. Les calculs numériques ne portant cette fois que sur les intégrales classiques de la chimie théorique développées sur le même type de fonctions, la méthode se trouve alors libérée des entraves de précision précédentes. Nous obtenons des résultats sur base minimale et sur base plus élaborée en étudiant l'état fondamental et le premier état excité des systèmes biélectroniques. Pour l'état fondamental, la précision

des résultats n'est fonction que du nombre de points d'intégration et on tend asymptotiquement vers la valeur expérimentale avec des temps de calcul inférieurs à 10 secondes. Les résultats obtenus pour le premier état excité s'ils sont comparables à ceux issus d'autres méthodes de la littérature demeurent cependant moins satisfaisants que les précédents. Il semble, en effet, que la fonction de paire proposée est moins bien adaptée à l'étude de la corrélation électronique lorsqu'elle se trouve exprimée à partir de fonctions de base de symétries différentes.

L'introduction de cette même fonction de paire dans le formalisme des fonctions de groupe nous permet enfin d'exposer les principes de base de la "méthode du champ autocorrélé". Nous en donnons une première application dans l'étude de l'état fondamental et du premier état excité des systèmes à trois électrons. L'énergie électronique totale s'écrit à l'aide d'énergie de paire et d'intégrales de base sous forme corrélée dont nous donnons les expressions à partir d'une étude en termes de matrices densité. Les résultats obtenus, toujours en progrès par rapport à ceux des calculs classiques, sont du même ordre de grandeur que ceux calculés à l'aide des autres méthodes d'étude de la corrélation. Le formalisme employé laisse prévoir une extension à toute forme de base et l'étude de systèmes, atomiques ou moléculaires, à plus grand nombre d'électrons.

En résumé, la méthode proposée conduit à des résultats nettement plus proches de la réalité expérimentale que ceux obtenus par la méthode H-F classique. Elle est, de plus, compétitive avec les autres méthodes traitant de la corrélation électronique et donne une expression générale de la fonction polyélectronique qui bien que déterminée par valeurs ponctuelles permet l'étude éventuelle d'autres observables que l'énergie électronique. Les résultats obtenus

nus semblent ainsi encourager notre choix de tenir compte, à priori, de la non séparabilité de l'équation de Schroëdinger. Le formalisme des fonctions de groupe traité à l'aide des matrices densité permet une mise en équation générale indépendamment de la base fonctionnelle choisie et du nombre d'électrons. L'extension de la base ou l'étude d'un plus grand nombre d'électrons ne devient qu'un problème de technique de calcul numérique et de recherche de minimum de fonctions à plusieurs variables. La méthode d'intégration de Gauss-Legendre à point milieu variable ainsi que la recherche de minimum par la méthode du gradient de Marquadt employées dans nos calculs semblent particulièrement bien adaptées tant pour la précision que pour la rapidité d'obtention des résultats.

- BIBLIOGRAPHIE -

- 1 - MUSHER J.I., MTP International Review of Sciences, Butterworth, (London)
Vol. I, 1, (1972)
- 2 - HYLLERAAS E.A., Z. Physik 48, 469, (1928)
- 3 - HYLLERAAS E.A., Z. Physik 54, 347, (1929)
- 4 - HYLLERAAS E.A., Z. Physik 60, 624, (1930)
- 5 - ECKART C., Phys. Rev., 36, 878, (1930)
- 6 - WIGNER E., Phys. Rev., 46, 1002, (1933)
- 7 - WIGNER E., Trans. Faraday Soc., 34, 678, (1938)
- 8 - FOCK V., VESELOV M.G., PETRASHEN M., Zh. Eksperim. Teor. Fiz., 10,
723, (1940)
- 9 - SHULL H., LOWDIN P.O., J. Chem. Phys., 23, 1362, (1955)
- 10 - SHULL H., LOWDIN P.O., J. Chem. Phys., 25, 1035, (1956)
- 11 - LOWDIN P.O., SHULL H., Phys. Rev., 101, 1730, (1956)
- 12 - HOLOIEN E., Phys. Rev., 104, 1301, (1956)
- 13 - SHULL H., LOWDIN P.O., J. Chem. Phys., 30, 617, (1959)
- 14 - WATSON R.E., MIT Progress Report Oct: 15, (1956)
- 15 - TYOKO D.N., THOMAS L.H., KING K.M., Phys. Rev., 109, 369, (1958)
- 16 - LOWDIN P.O., Rev. Mod. Phys., 32, 328, (1960)
- 17 - NESBET R.K., Rev. Mod. Phys., 33, 28, (1961)
- 18 - BOYS S.F., Proc. Roy. Soc., (London), A 200, 542, (1950)
- 19 - MECKLER A., J. Chem. Phys., 21, 1750, (1953)
- 20 - LOWDIN P.O., Adv. Phys., 5, 1, (1956)
- 21 - LOWDIN P.O., Phys. Rev., 97, 1509, (1955)
- 22 - CHANDRASEKHAR S., ELBERT D., HERZBERG G., Phys. Rev., 91, 1172, (1953)
- 23 - CHANDRASEKHAR S., HERZBERG G., Phys. Rev., 98, 1050, (1955)
- 24 - WILETS L., CHERRY I.J., Phys. Rev., 103, 112, (1956)

- 25 - HYLLERAAS E.A., MIDTDAL J., Phys. Rev., 103, 829, (1956)
- 26 - PLUVINAGE P., J. Phys. Radium, 16, 675, (1955)
- 27 - MUNSCHY G., PLUVINAGE P., J. Phys. Radium, 18, 157, (1957)
- 28 - KINOSHITA T., Phys. Rev., 105, 1490, (1957)
- 29 - SCHWARTZ C., Phys. Rev., 126, 1015 ; 128, 1146, (1962)
- 30 - MIDTDAL J., Phys. Rev., 138 A, 1010, (1965)
- 31 - FRANKOSKI K., PEKERIS C.L., Phys. Rev., 146, 6, (1966)
- 32 - SANDERS F.C., SCHERR C.W., Phys. Rev., 181, 84, (1969)
- 33 - KATO T., Trans. Ann. Math. Soc., 70, 212, (1951)
- 34 - WANG P., J. Chem. Phys., 47, 2229, (1967)
- 35 - LOWDIN P.O., REDEI L., Phys. Rev., 114, 752, (1959)
- 36 - BAHER T.D.H., HASSE H.R., Proc. Cambridge Phil. Soc., 33, 253, (1937)
- 37 - GREEN L.C., MULDER M.M., LEWIS M.W., WOLL J.W., Phys. Rev., 93, 757, (1954)
- 38 - LOWDIN P.O., Phys. Rev., 90, 120, (1953)
- 39 - PLUVINAGE P., Ann. Phys., 5, 145, (1950)
- 40 - KRISEMENT O., Phil. Mag., 2, 245, (1957)
- 41 - TAYLOR G.R., PARR R.G., Proc. Natl. Acad. Sc. U.S., 38, 154, (1952)
- 42 - MULLIKEN R.S., Proc. Natl. Acad. Sc. U.S., 38, 160, (1952)
- 43 - CHANDRASEKHAR S., Astrophys. J., 100, 176, (1944)
- 44 - CHANDRASEKHAR S., Rev. Modern. Phys., 16, 301, (1944)
- 45 - GREEN L.C., LEWIS M.W., MULDER M.M., WYETH C.W., WOLL J.W., Phys. Rev., 93, 273, (1954)
- 46 - ITOH T., YOSHIKUMI H., J. Phys. Soc. Japan, 10, 201, (1955)
- 47 - BRION H., ODIOT S., C.R. Acad. Sci., 237, 616 (1953)
- 48 - BRION H., DAUDEL R., C.R. Acad. Sci., 237, 567, (1953)
- 49 - DAUDEL R., C.R. Acad. Sci., 236, 1036, (1953)
- 50 - DAUDEL R., C.R. Acad. Sci., 237, 601, (1953)
- 51 - BRION H., DAUDEL R., ODIOT S., J. Chim. Phys., 51, 358 ; 553, (1954)

- 52 - BRION H., DAUDEL R., ODIOT S., C.R. Acad. Sci., 239, 644, (1954)
- 53 - DAUDEL R., ODIOT S., BRION H., J. Chim. Phys., 51, 74, (1954)
- 54 - DAUDEL R., ODIOT S., BRION H., C.R. Acad. Sci., 238, 456, (1954)
- 55 - DAUDEL R., ODIOT S., BRION H., J. Phys. Radium, 15, 804, (1954)
- 56 - DAUDEL R., BRION H., ODIOT S., J. Chem. Phys., 23, 2080, (1955)
- 57 - DAUDEL R., J. Phys. Radium, 16, 503, (1955)
- 58 - DAUDEL R., Les fondements de la Chimie Théorique, Gauthiers-Villars, Paris, (1956), p. 236
- 59 - HURLEY A.C., LENNARD-JONES J.E., POPLÉ J.A., Proc. Roy. Soc., (London) A 220, 446, (1953)
- 60 - ALLEN T.L., SHULL H., J. Phys. Chem., 66, 2281, (1962)
- 61 - BOHM D., PINES D., Phys. Rev., 82, 625, (1951) - 92, 609, (1953)
- 62 - PINES D., Phys. Rev., 92, 626, (1953)
- 63 - PINES D., Solid State Physics, vol. 1, p. 368, Academic Press, New-York, (1955)
- 64 - MOFFIT W., Proc. Roy. Soc., (London) A 210, 224 ; 245, (1951)
- 65 - PARISER R., J. Chem. Phys., 21, 568, (1953)
- 66 - PARISER R., PARR R.G., J. Chem. Phys., 21, 466 ; 767, (1953)
- 67 - LOWDIN P.O., Advan. Chem. Phys., 2, 207, (1959)
- 68 - PITZER K.S., Advan. Chem. Phys., 2, 59, (1959)
- 69 - SINANOGLU O., Phys. Rev., 122, 493, (1961)
- 70 - SINANOGLU O., Proc. Roy. Soc. (London), A 260, 379, (1961)
- 71 - SINANOGLU O., J. Chem. Phys., 33, 1212, (1960)
- 72 - BETHE A.A., SALPETER E.E., Handbuch der Physik. Vol. 35, Springer-Verlag, Berlin, (1967) a)- p. 122 - b)- p. 152
- 73 - SINANOGLU O., TUAN D.F., J. Chem. Phys., 38, 1740, (1963)
- 74 - BYRON W., JOACHAIN C.J., Phys. Rev., 157, 1 ; 7, (1967)
- 75 - LAYZER D., HORAK Z., LEWIS M.W., THOMPSON D.P., Ann. Phys. (N.Y.), 29, 101, (1964)
- 76 - CHISHOLM C.D.H., DALGARNO A., Proc. Roy. Soc., (London), A 292, 264, (1966)

- 77 - GELL-MANN M., BRUEKNER K.A., Phys. Rev., 106, 364, (1957)
- 78 - MA S., BRUEKNER K.A., Phys. Rev., 165, 18, (1968)
- 79 - GOLDSTONE J., Proc. Roy. Soc. (London), A 239, 267, (1957)
- 80 - KELLY H.P., Phys. Rev., a) 131, 684, (1963) ; b) 136, 896, (1964) ;
c) 144, 39, (1966)
- 81 - KELLY H.P., MILLER J.H., Phys. Rev., A 3, 578, (1971)
- 82 - BETHE H.A., GOLDSTONE J., Proc. Roy. Soc. (London), A 238, 551, (1957)
- 83 - BETHE H.A., Phys. Rev., 103, 1353, (1956)
- 84 - RODBERG L.S., Ann. Phys., (N.Y.), 2, 199, (1957)
- 85 - BROUT R., Phys. Rev., 111, 1324, (1958)
- 86 - SINANOGLU O., a) J. Chem. Phys., 36, 706 ; b) 3198, (1962)
- 87 - SINANOGLU O., Advan. Chem. Phys., 6, 315, (1964)
- 88 - GELLER M., TAYLOR H.S., LEVINE H.B., J. Chem. Phys., 43, 1727, (1965)
- 89 - NESBET R.K., Advan. Chem. Phys., 9, 321, (1965)
- 90 - NESBET R.K., Phys. Rev., 155, 51 ; 56, (1967) - 175, 2, (1968)
- 91 - NESBET R.K., Advan. Chem. Phys., 14, 1, (1969)
- 92 - SZASZ L., Z. Naturforsch., 14 a, 1014, (1959) - 15 a, 909, (1960)
- 93 - ASLANGUL C., CONSTANCIEL R., DAUDEL R., KOTTIS P., Advan. Quant. Chem.
6, 94, (1972)
- 94 - LUDENA E.V., AMZEL V., J. Chem. Phys., 52, 5923, (1970)
- 95 - LUDENA E.V., Int. J. Quant., Chem., 5, 395, (1971)
- 96 - CIZEK J., Advan. Chem. Phys., 14, 75, (1959)
- 97 - YOSHIKUMI H., Advan. Chem. Phys., 2, 323, (1959)
- 98 - CONDON E.V., Rev. Mod. Phys., 40, 872, (1968)
- 99 - NESBET R.K., Int. J. Quant. Chem., 4, 117, (1971)
- 100 - SINANOGLU O., Advan. Chem. Phys., 14, 237, (1969)
- 101 - SINANOGLU O., BRUEKNER K.A., Three Approaches to Electron Correlation
in Atoms - Yale University Press - New Haven (1970)

- 102 - KELLY H.P., Advan. Theor. Phys., 2, 75, (1968)
- 103 - KELLY H.P., Advan. Chem. Phys., 14, 129, (1969)
- 104 - Mc WEENY R., STEINER E., Advan. Quant. Chem., 2, 105, (1965)
- 105 - MUSHER J.I., SCHULMAN J.M., Phys. Rev., 173, 93, (1968)
- 106 - MUSHER J.I., Rev. Mod. Phys., 39, 203, (1967)
- 107 - BRILLOUIN L., Actualités Sci. Ind. N° 159, (1934)
- 108 - MOLLER C., PLESSET M.S., Phys. Rev., 46, 618, (1934)
- 109 - BONACIC V., KOUTECKY J., Chem. Phys. Lett., 10, 401, (1971)
- 110 - SILVERSTONE H.J., YIN Y.L., J. Chem. Phys., 49, 2026, (1968)
- 111 - HUZINAGA S., ARNAU C., Phys. Rev., A 1, 1285, (1970)
- 112 - SLATER J.C., Phys. Rev., 81, 385, (1951)
- 113 - GASPAR R., Acta Phys. Hung., 3, 263, (1954)
- 114 - KOHN W., SHAM L.S., Phys. Rev., 140, A 1133, (1965)
- 115 - HERMAN F., SKILLMAN S., Atomic Structure Calculations - N.J. Prentice-Hall, (1963)
- 116 - TONG B.Y., SHAM L.J., Phys. Rev., 144, 1, (1966)
- 117 - COWAN N.D., LARSON A.C., LIBERMANN D., MANN J.B., WABER J., Phys. Rev., 144, 5, (1966)
- 118 - SLATER J.C., WILSON T.M., WOOD J.H., Phys. Rev., 179, 28, (1969)
- 119 - WILSON T.M., WOOD J.H., SLATER J.C., Phys. Rev., 2 A, 620, (1970)
- 120 - CHASE R.L., KOHLER H.S., KELLY H.P., Phys. Rev., A 3, 1550, (1971)
- 121 - RILEY M.E., DALGARNO A., Chem. Phys. Lett., 9, 382, (1971)
- 122 - DALGARNO A., Advan. in Physics, 11, 281, (1962)
- 123 - MATULIS A., SAFRONOVA U., TOLMACHEV V., Lietuvos Fiz. Rinkinys, 4, 331, (1964)
- 124 - IVANOVA A.I., SAFRONOVA U., TOLMACHEV V., Lietuvos Fiz. Rinkinys, 7, 35, (1967)
- 125 - SAFRONOVA U., TOLMACHEV V., Lietuvos Fiz. Rinkinys, 7, 53, (1967)
- 126 - SAFRONOVA U., TOLMACHEV V., Teor. i Eksper. Khim., 3, 571 ; 579, (1967)
- 127 - SAFRONOVA U., KHARITONOVA V., Opt. i Spektroskopieya, 28, 1039, (1970)

- 128 - SAFRONOVA U., KHARITONOVA V., Opt. i Spektroskopiya, 28, 1050, (1970)
- 129 - VESELOV M.G., ADAMOV M.N., Dokl. Akad. Nauk., SSSR, 57, 235, (1947)
- 130 - SCHWARTZ C., Ann. Phys., (N.Y.), 6, 156 ; 170, (1959)
- 131 - HASSE H.R., Proc. Camb. Phil. Soc., 27, 66, (1931)
- 132 - SLATER J.C., KIRKWOOD J.G., Phys. Rev., 37, 682, (1951)
- 133 - GUY J., HARRAND M., C.R. Acad. Sci., 239, 1203 ; 1283, (1955)
- 134 - ADAMOV M.N., MILEVSKAYA I.S., Opt. i Spektroskopiya, 2, 399, (1957)
- 135 - DAS T.P., BERSOHN R., Phys. Rev., 115, 897, (1959)
- 136 - STEPHEN M.J., Proc. Roy. Soc., (London), A 243, 264 ; 274, (1957)
- 137 - MARSHALL T.W., POPLÉ J.A., Mol. Phys., 3, 339, (1960)
- 138 - KNIGHT R.E., Phys. Rev., 183, 45, (1969)
- 139 - SEUNG S., WILSON E.B., J. Chem. Phys., 47, 5343, (1967)
- 140 - CHISHOLM C.D.H., DALGARNO A., INNES F.R., Phys. Rev., 167, 60, (1968)
- 141 - TUAN D.F., SINANOGLU O., J. Chem. Phys., 41, 2677, (1964)
- 142 - TEMKIN A., SULLIVAN E., Phys. Rev., 129, 1250, (1963)
- 143 - SCHULMAN J.M., LEE W.S., Phys. Rev., A 5, 13, (1972)
- 144 - WINTER N.W., Mc KOY V., Phys. Rev., A 2, 2219, (1970)
- 145 - BARRACLOUGH C.G., MOCNEY J.R., J. Chem. Phys., 54, 35, (1971)
- 146 - CHANG E.L., PU R.T., DAS T.P., Phys. Rev., 174, 1, (1968)
- 147 - DUTTA N.C., MATSUBARA C., PU R.T., DAS T.P., Phys. Rev., 187, 33, (1969)
- 148 - LYONS J.D., PU R.T., DAS T.P., Phys. Rev., 178, 103, (1968) -
186, 266, (1969)
- 149 - LEE T., DUTTA N.C., DAS T.P., Phys. Rev., A 4, 1410 (1971)
- 150 - SCHULMAN J.M., KAUFMAN D.N., J. Chem. Phys., 53, 477, (1970)
- 151 - HARRIS F.E., KALDOR U., SCHAEFFER H.F., Int. J. Quant. Chem., S 2,
13, (1968)
- 152 - SCHAEFFER H.F., HARRIS F.E., Phys. Rev., 167, 67, (1968)
- 153 - SCHAEFFER H.F., KLEMM R.A., HARRIS F.E., Phys. Rev., 176, 49, (1968)
181, 137, (1969)

- 154 - SCHAEFFER H.F., KLEMM R.A., HARRIS F.E., J. Chem. Phys., 51, 4643, (1969)
- 155 - WEISS A.W., Nuclear Instr. and Methods, 90, 121, (1970)
- 156 - HARTREE D.R., HARTREE W., SWIRLES B., Phil. trans. Roy. Soc., (London)
A 238, 229 (1939)
- 157 - JUCYS A.P., Advanc. Chem. Phys., 14, 191, (1969)
- 158 - WAHL A.C., DAS G., Advanc. Quant. Chem., 5, 261, (1970)
- 159 - CLEMENTI E., VEILLARD A., J. Chem. Phys., 44, 3050, (1966)
- 160 - MAYER J.E., MAYER M.G., Statistical Mechanics, Wiley - New-York, (1940)
- 161 - SZASZ L., Phys. Rev., 126, 169, (1962)
- 162 - CIZEK J., PALDUS J., Int. J. Quant. Chem., 5, 359, (1971)
- 163 - BARR T.L., DAVIDSON E.R., Phys. Rev., A 1, 644, (1970)
- 164 - NESBET R.K., Phys. Rev., A 2, 661 ; 1208, (1970) - A 3, 87, (1970)
- 165 - KIRTMAN B., Chem. Phys. Lett., 1, 631, (1968)
- 166 - KIRTMAN B., MOWERY R.L., J. Chem. Phys., 55, 1447, (1971)
- 167 - KIRTMAN B., KALDOR U., Phys. Rev., A 3, 1295, (1971)
- 168 - MUSER J.I., SILBEY R., Phys. Rev., 174, 94, (1968)
- 169 - MUSER J.I., J. Physique, 31, C 4 51, (1970)
- 170 - RILEY M.E., SCHULMANN J.M., MUSER J.I., Phys. Rev., A 3, 2255, (1972)
- 171 - SCHULMAN J.M., LEE W.S., SEUNGUI S., MUSER J.I., Phys. Rev., A 3, 13,
(1972)
- 172 - SKUTNIK B., ÖKSÜZ I., SINANOGLU O., Int. J. Quant. Chem., S 2, 1, (1968)
- 173 - ÖKSÜZ I., SINANOGLU O., Phys. Rev., 181, 42 ; 54, (1969)
- 174 - DINER S., MALRIEU J.P., CLAVERIE P., JORDAN F., Chem. Phys. Lett., 2,
319, (1968)
- 175 - MALRIEU J.P., CLAVERIE P., DINER S., Theoret. Chim. Acta, 13, 18, (1969)
- 176 - DINER S., MALRIEU J.P., CLAVERIE P., Theoret. Chim. Acta, 13, 1, (1969)
- 177 - BOYS S.F., HANDY N.C., Proc. Roy. Soc. (London), A 309, 209, (1969)
A 310, 43;63, (1969)
A 311, 309, (1969)

- 178 - AUFFRAY J.P., PARCUS J.K., C.R. Acad. Sci., 254, 3170, (1962)
- 179 - LEFEBVRE R., SMEYERS Y.G., Int. J. Quant. Chem., 1, 403, (1967)
- 180 - Mc WEENY R., Proc. Roy. Soc. (London), A 223, 63, (1954)
- 181 - Mc WEENY R., SUTCLIFFE B.T., Methods of molecular quantum mechanics - Academic Press - London (1969) a) p. 76 - b) p. 175
- 182 - LISSILLOUR R., GUERILLOT C.R., C.R. Acad. Sci., 276, 747, (1973)
- 183 - Roothaan C.C.J., Sachs L.M., Weiss A.W., Rev. Mod. Phys., 32, 186, (1960)
- 184 - DAVIS H.L., J. Chem. Phys., 39, 1827, (1963)
- 185 - MOORE C.E., Atomic Energy Levels I. Circ. Natl. Bur. Std. (U.S.) N° 467, (1949)
- 186 - WAHL A.C., LAND R., Int. J. Quant. Chem., S 1, 375, (1967)
- 187 - Mc WEENY R., Rev. Mod. Phys., 32, 335, (1960)
- 188 - ABDELAZIZ J., LE FAOU J., Programme DIMINU, Lab. Chimie Théorique, RENNES, communication personnelle
- 189 - MARQUADT D.W., Chem. Eng. Prog., 6, 55, (1959)
- 190 - KGNIGHT R.E., SCHERR C.W., Phys. Rev., 128, 2675, (1962)
- 191 - MUKHERJEE P.K., BATTACHARIA A.K., MUCKERJI A., Int. J. Quant. Chem., a) 4, 139, (1970) - b) 5, 647, (1971)
- 192 - MUKHERJEE P.K., SENGUPTA S., MUCKERJI A., J. Chem. Phys., 51, 1397, (1969)
- 193 - PARR R.G., ELLISON F.O., LYKOS P.G., J. Chem. Phys., 24, 1106, (1956)
- 194 - WEISS A.W., Phys. Rev., 122, 1826, (1961)
- 195 - NESBET R.K., WATSON R.E., Ann. Phys., (N.Y.), 9, 260, (1960).
- 196 - HERIGONTE P.V., Structure and Bonding, Springer Verlag-Berlin- 12, 2, (1972)
- 197 - SLATER J.C., Phys. Rev., 31, 333, (1928)

VU :
Le Président de la Thèse

J. MEINNEL

VU :
Le Directeur de Thèse

C.R. GUERILLOT

VU ET APPROUVE
RENNES, le 18 Juillet 1973
Le Vice-Président de l'Université,

R. DABARD.

VU et PERMIS D'IMPRIMER N° 128 A
RENNES, le 13 Septembre 1973
Le Président de l'Université de RENNES,

C. CHAMPAUD.

